

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta Mechatroniky a mezioborových inženýrských studií

Studijní program: B 2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1802R022 – Informatika a logistika

Srovnání modelu transportních a chemických procesů v horninovém prostředí s experimentálními daty

Comparison of model of transport and chemical processes in rock environment with experimental data

Bakalářská práce

Autor: **Martin Vitouš**

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jan Šembera, Ph.D.

V Liberci 9. 5. 2007

Zadání

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé DP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum **9. 5. 2007**

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Janu Šemberovi, Ph.D. za trpělivé vedení a za velmi hodnotné konzultace. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Vladimíru Wasserbauerovi, CSc. za poskytnuté materiály a také za osobní konzultaci.

Abstrakt

Tato zpráva teoreticky popisuje jednodimenzionální model transportu látek v horninovém prostředí a chemických reakcí mezi nimi. Vychází z modelu vytvořeného Ing. Vladimírem Wasserbauerem, CSc. v podniku DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž pod Ralskem a z pokusů provedených Ing. Ladislavem Gombosem tamtéž.

Celá zpráva je rozdělena do pěti kapitol. V první z nich je popsán matematicko-fyzikální model transportu, ve kterém je zahrnuta advekce a trojí porozita. Také je zde uvedeno určování stádia chemické reakce. Ve druhé kapitole je popsána diskretizace matematicko-fyzikálního modelu pomocí metody sítí do tvaru, který je vhodný pro použití ve výpočetní technice. Ve třetí kapitole je popsán výpočet chemického složení výstupního roztoku. Jsou k tomu použity čtyři různé metody Phreeqc, Míchání bez korekce, Míchání s korekcí a Kinetika. Ve čtvrté kapitole je popsán algoritmus programu Transport, který implementuje předchozí teoretické poznatky. Také je zde jakási uživatelská příručka popisující základní ovládání programu. V poslední páté kapitole je popsána metodika kalibrace programu Transport pro používané kolony. Je zde podrobně rozebrána kalibrace na jedné z kolon a uvedeny výsledky kalibrace na ostatních kolonách.

Klíčová slova: modelování, transport, trojí porozita, kalibrace

Abstract

This report theoretically describes a one-dimensional model of solution transport in rock environment and chemical reactions between them. It comes from the model developed by Ing. Vladimír Wasserbauer, CSc. in the company DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž pod Ralskem and from experiments conducted by Ing. Ladislav Gombos in the same company.

The whole report is divided into five chapters. In the first of them there is a description of the mathematical and physical model of the solution transport, which includes advection and three sorts of porosity. There is also stadium of the chemical reaction defined. In the second chapter, there is a description of the discretization of the mathematical a physical model using Finite Difference Method to the computer usable form. In the third chapter, there is a description of calculation of a chemical composition of the output solution. Four methods are used for this – Phreeqc, Mixing without correction, Mixing with correction and Kinetics. In the fourth chapter, there is a description of the algorithm of the program Transport, which implements previous theoretical pieces of knowledge. There is also a user manual, which describes the basic control of the program. In the last fifth chapter, there is a description of the calibration methodology of the program Transport for used columns. There is also a detailed analysis of the calibration of the first column and results of calibrations of other columns.

Key words: simulation, transport, three sorts of the porosity, calibration

Obsah

Použité symboly.....	12
Úvod.....	15
1 Matematicko-fyzikální model transportu látek.....	17
1.1 Základní pojmy	17
1.1.1 Koncentrace	17
1.1.2 Trojí porozita	18
1.1.3 Mrtvá doba	18
1.2 Rovnice transportu	19
1.2.1 Výpočet advekce.....	19
1.2.2 Výpočet výměny	20
1.2.3 Difúzní koeficienty	21
1.2.4 Spojení advekce a výměn	22
1.2.5 Výpočet stádia chemické reakce.....	23
1.2.6. Koeficient kinetiky	23
1.3 Okrajové a počáteční podmínky	24
2 Numerický model	25
2.1 Diskretizace úlohy	26
2.1.1 Diskretizace času	26
2.1.2 Diskretizace prostoru	26
2.1.3 Diskterizované rovnice	26

3 Chemické reakce.....	29
3.1 Základní pojmy	29
3.1.1 Koncentrace	29
3.1.2 pH.....	30
3.1.3 p_e	30
3.2 Metody určování chemického složení	31
3.2.1 Metoda Phreeqc	31
3.2.2 Metoda Míchání bez korekce.....	31
3.2.3 Metoda Míchání s korekcí	32
3.2.4 Metoda Kinetika	33
3.3 Implementace výsledků pro porovnání.....	34
4 Implementace modelu.....	35
4.1 Načítání vstupních dat	35
4.1.1 Soubor Transport.ini	35
4.1.2 Soubor Prutok.txt	35
4.1.3 Soubor Tab3Roztoky.txt.....	36
4.1.4 Soubor ChemAnalyzy.txt.....	36
4.2 Implementace transportu.....	37
4.2.1 Načtení vstupu a Zahájení výpočtu.....	38
4.2.2 Vtéká něco do kolony?	38
4.2.3 Advekce a výměny.....	38

4.2.4 Kinetika.....	38
4.2.5 Transport ukončen? a Zapsání výstupu	38
4.3 Implementace chemie	39
4.3.1 Načtení vstupu	40
4.3.2 Phreeqc, Míchání, Míchání s korekcí, Kinetika.....	40
4.3.3 Chemie ukončena? a Zapsání výstupu.....	40
4.4 Ovládání programu uživatelem.....	41
5 Kalibrace modelu.....	46
5.1 Popis modelovaného pokusu	46
5.2 Metodika kalibrace	49
5.2.1 Počáteční nastavení.....	49
5.2.2 Nastavení pórovitostí	49
5.2.3 Nastavení kinetiky	50
5.3 Modelování kolon.....	51
5.3.1 Počáteční nastavení.....	51
5.3.2 Nastavení pórovitosti	51
5.3.3 Nastavení kinetiky	56
5.3.4 Výsledky kalibrace kolon	58
Závěr	59
Reference	60

Seznam ilustrací

Obrázek 1 – Trojí porozita.....	18
Obrázek 2 – Schéma algoritmu transportu	37
Obrázek 3 – Schéma algoritmu chemie	39
Obrázek 4 – Program Transport po spuštění	42
Obrázek 5 – Program Transport – Průtok kolonou.....	42
Obrázek 6 – Program Transport – Transport roztoků.....	43
Obrázek 7 – Program Transport – Zoom 1	43
Obrázek 8 – Program Transport – Zoom 2	44
Obrázek 9 – Program Transport – Chemie (složka SO4-2).....	44
Obrázek 10 – Program Transport – Křivka uložená v paměti	45
Tabulka 1 – Parametry kolon – převzato ze [4].....	47
Tabulka 2 – Chemické složení roztoků – převzato ze [4].....	48
Obrázek 11 – Kalibrace – Začátek kalibrace pórovitosti.....	52
Obrázek 12 – Kalibrace – Nastavení aktivní pórovitosti.....	53
Obrázek 13 – Kalibrace – Nastavení poločasu výměny 2	53
Obrázek 14 – Kalibrace – Nastavení ovlivněné pórovitosti	54
Obrázek 15 – Kalibrace – Zoom 2 po kalibraci v Zoom 1	54
Obrázek 16 – Kalibrace – Korekce v Zoom 2	55
Obrázek 17 – Kalibrace – Zoom 1 po korekci v Zoom 2	55

Obrázek 18 – Kalibrace – Začátek kalibrace kinetiky	56
Obrázek 19 – Kalibrace – Nastavení vlivu roztoků 1 a 2	57
Obrázek 20 – Kalibrace – Chemie po nastavení vlivu roztoků 1 a 2.....	57
Obrázek 21 – Kalibrace – Nastavení poločasu kinetického vyrovnání	58
Tabulka 3 – Výsledky kalibrace kolon	58

Použité symboly

V následujícím seznamu jsou uvedeny symboly použité v matematicko-fyzikálním a numerickém modelu transportu látek a v modelu chemických reakcí. Rozměry jsou uvedeny v základních veličinách. Dále je uvedena spojitost mezi názvy použitými v programu Transport a používanými symboly.

Matematicko-fyzikální model transportu látek

$c_i^j(x,t)$	objemová koncentrace roztoku i (1 – roztok 1 , 2 – roztok 2 , 3 – ložisková voda) v oblasti j (a – aktivní oblast, $1n$ – $1.$ neaktivní oblast, $2n$ – $2.$ neaktivní oblast) v místě x a čase t , –
D_2, D_3	difúzní koeficienty, t^{-1}
K	koeficient kinetiky, t^{-1}
L_i	vliv roztoku i , –
l_k	délka kolony, L
N_j	porozita v oblasti j (a – aktivní oblast, $1n$ – $1.$ neaktivní oblast, $2n$ – $2.$ neaktivní oblast), –
$Q(t)$	objemový průtok v koloně, $L^3 \cdot t^{-1}$
$R(x,t)$	stádium chemické reakce v místě x a čase t , –
t_{kv}	poločas kinetického vyrovnání, t
t_{v2}, t_{v3}	poločasy výměny, t
V_a	aktivní objem kolony, L^3
$v(t)$	průměrná pórová rychlost, $L \cdot t^{-1}$

Numerický model transportu látek

n	počet buněk, –
T	doba trvání pokusu, t
Δt	časový krok, t
Δx	velikost buňky, L

Model chemických reakcí

C_i^j	hmotnostní koncentrace látky j ve vstupním roztoku i , $M \cdot L^{-3}$
C^j	hmotnostní koncentrace látky j ve výstupním roztoku, $M \cdot L^{-3}$
t_m	mrtvá doba, t

Názvy použité v programu Transport

Zde jsou uvedeny do souvislosti názvy používané v programu Transport se značkami používanými v modelech.

Parametry výpočtu:

Počet buněk	n
Krok času [sec]	Δt
Krok výstupu [sec]	pouze pomocná hodnota

Rozměry kolony:

Průměr [mm]	$\sqrt{\frac{4 \cdot Va}{\pi \cdot l_k}}$
-------------	---

Délka [mm]	l_k
------------	-------

Mrtvá doba	t_m
------------	-------

Kinetika:

Poločas vyrovnnání [hod]	t_{kv}
--------------------------	----------

Vliv roztoku 1	L_1
----------------	-------

Vliv roztoku 2	L_2
----------------	-------

Pórovitost:

Aktivní pórovitost	N_a
--------------------	-------

Ovlivněná pórovitost	$N_a + N_{1n}$
----------------------	----------------

Celková pórovitost	$N_a + N_{1n} + N_{2n}$
--------------------	-------------------------

Poločas vyrovnnání 2	t_{v2}
----------------------	----------

Poločas vyrovnnání 3	t_{v3}
----------------------	----------

Úvod

Cílem této práce je popsat numerický model transportních a chemických procesů v horninovém prostředí, použít ho na praktické úloze a porovnat jeho výsledky s experimentálně získanými daty. Jeho hlavním úkolem je stanovit pH a koncentrace látek v horninovém prostředí po vtlačení slivů se známými vlastnostmi. Tento model je zjednodušený, neboť se počítá pouze s jednou dimenzí. Na druhou stranu je do něho zahrnuta i trojitá porozita, která představuje mechanické vlastnosti prostředí.

Hlavním použitím modelu je oblast Stráže pod Ralskem, kde v rámci projektu ověřovacích prací „Imobilizace kontaminantů v podzemí ložiska Stráž“ bude nejpozději do roku 2009 proveden poloprovozní test vtlačení slivů z neutralizační stanice do cenomanské zvodně. Pomocí modelu se může dopředu naplánovat tento projekt a také předpovědět výsledky měření. Před tím se ovšem musí model otestovat na laboratorně získaných datech a zkalibrovat jednotlivé jeho parametry. Aby byl model použitelný, musí vycházet ze standardního hydrogeologického regionálního modelu proudění podzemní vody cenomanské zvodně.

Požadavky na model vycházející ze zkušeností s provozními hydrogeologickými modely říkají, že musíme zajistit srovnatelnou přesnost tří složek modelu – proudění podzemní vody, transport roztoků a chemické reakce. Jak se ukázalo, dají se tyto složky řešit odděleně. Bylo také zjištěno, že nedochází k výrazné změně hydraulické vodivosti a proto můžeme předpokládat konstantní hydraulickou vodivost v průběhu celého testu.

Pro modelování chemických reakcí použijeme program „Phreeqc“, který je možné získat na internetu. Jelikož program udržuje skupina nadšenců z celého světa, je tento program volně dostupný. Na druhou stranu neposkytuje tolik možností jako některé komerční programy. Zde můžeme zmínit například „The Geochemist's Workbench“, se kterým se počítá v další fázi vývoje modelu. Jelikož je program „Phreeqc“ volně šiřitelný, je k němu možné stáhnout i zdrojový kód v jazyce „C“ a je možné ho přímo zakomponovat do vlastního programu.

Tato práce vychází z modelu navrženého Ing. Vladimírem Wasserbauerem, CSc., který je popsán ve zprávě [1]. Je rozdělena do několika částí, nejprve je popsán matematicko-fyzikální model transportu látek, následuje popis numerického modelu vzniklého diskretizací, popis modelu chemických reakcí, implementace numerického modelu a nakonec jeho kalibrace a porovnání výsledků s experimentálními.

1 Matematicko-fyzikální model transportu látek

1.1 Základní pojmy

Úkolem modelu transportu látek je určení časového vývoje koncentrací dvou roztoků, které se mísí v koloně nasycené ložiskovou vodou. Následně bude řešena úloha převedení koncentrací roztoků na pH a chemické složení. Při tom do kolony vždy proudí nejprve jeden roztok a poté druhý. Hlavní věc, která nás zajímá, je určení poměru koncentrací vstupních roztoků (a následně chemické složení) v roztoku vytékajícím z kolony.

1.1.1 Koncentrace

Pojmem koncentrace je zde myšlena objemová koncentrace neboli

$$c_i = \frac{V_i}{V}.$$

Kde V_i je objem jednoho roztoku a V je celkový objem.

Pro potřeby matematicko-fyzikálního modelu nás nebudou zajímat koncentrace jednotlivých iontů v roztocích, ale pouze koncentrace roztoků. Budeme je označovat následujícím způsobem:

c_1 ... koncentrace roztoku číslo 1

c_2 ... koncentrace roztoku číslo 2

c_3 ... koncentrace ložiskové vody

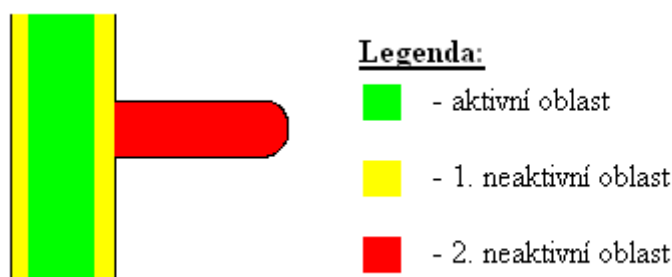
Součet těchto tří koncentrací musí v každém okamžiku být 1.

1.1.2 Trojí porozita

Trojí porozitou je myšleno rozdělení kolony na nepropustný kámen a tři typy oblastí pórů. Prvním typem jsou takzvané aktivní oblasti pórů, kterými látka aktivně proudí, aniž by byla příliš ovlivňována. Druhý typ jsou oblasti, kde látka proudí zanedbatelně, které však významně komunikují s aktivní oblastí. Ve třetím typu oblastí látka neproudí vůbec a komunikace s druhým typem pórů je pomalá. Mezi sousedními oblastmi probíhá výměna látky, zatímco mezi prvním a třetím typem žádná výměna neprobíhá.

V každé oblasti je jiná koncentrace roztoků dále budou označeny c_i^a , c_i^{1n} , c_i^{2n}

Obrázek 1 – Trojí porozita



Obrázek 1 je ideovým motivem pro takové rozčlenění pórů. Aktivní oblast interpretujeme jako vnitřní část průtočných pórů, 1. neaktivní oblast jako oblasti kolem stěn průtočných pórů a 2. neaktivní oblast jako slepé póry.

1.1.3 Mrtvá doba

Pomocí modelu počítáme koncentrace roztoků (chemické složení) uvnitř kolony. Naproti tomu chemická analýza výstupního roztoku je prováděna až v kádince za kolonou, která je připojena ke koloně spojovací hadicí. Abychom mohli tyto výsledky porovnat, je potřeba započítat dobu, po kterou se roztok pohybuje od konce kolony do kádinky. Této době budeme říkat mrtvá doba a budeme ji počítat jako $t_m = \frac{V_m}{\bar{Q}}$ z mrtvého objemu V_m (objemu kádinky a hadice spojující kádinku s kolonou) a z průměrného průtoku v koloně \bar{Q} (do kterého budeme zahrnovat pouze nenulové průtoky).

1.2 Rovnice transportu

Časová změna koncentrace probíhá na základě dvou jevů – advekce a výměna mezi oblastmi. Proudění má svojí rychlost, která závisí na rychlosti vtlačení roztoků do kolony a na velikosti aktivní porozity v jednotlivých částech kolony. Výměna mezi oblastmi zase záleží na poměru velikostí jednotlivých oblastí, na rozdílu koncentrací roztoků v nich a na difúzních koeficientech, které v sobě zahrnují i koeficient velikosti plochy, přes kterou oblasti vzájemně komunikují.

1.2.1 Výpočet advekce

Výpočet advekce vychází z rovnice pro transport rozpuštěné látky, který je určen konvekčně-reakčně-disperzní rovnicí s algebraickými vazbami [2]

$$\frac{\partial \beta(c_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \cdot \alpha_i \cdot \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla c_i) + F_i(c_1, \dots, c_N) = q_i, \quad i = 1, \dots, N,$$

$$G_j(c_1, \dots, c_N) = 0, \quad j = 1, \dots, M,$$

pro neznámá pole koncentrací rozpuštěných látek $c(\mathbf{x}, t)$, do níž vstupuje pole průměrné pórové rychlosti $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ jako parametr. Dalšími parametry jsou difúzně-disperzní tenzor $\mathbf{D}(\mathbf{v}, \mathbf{x})$, zdroje látek q_i , parametry kinetických reakcí $F_i(c_1, \dots, c_N)$, algebraické vazby $G_j(c_1, \dots, c_N)$ vyjadřující rovnovážné reakce a okrajové podmínky úlohy. Funkce $\beta(c_i) = c_i + \tilde{\beta}(c_i)$, kde $\tilde{\beta}(c_i)$ vyjadřuje rovnovážnou adsorpci látek v médiu. Obecně je $\tilde{\beta}(c_i)$ spojitá nerostoucí funkce, $\tilde{\beta}(0) = 0$. Parametr α_i je parametr vyjadřující mobilitu částic. Pro rozpuštěné látky je $\alpha_i = 1$, pro malé částice je zpravidla $\alpha_i > 1$.

Tato rovnice je ovšem k účelu tohoto modelu příliš složitá. Protože nepočítáme s difúzí a disperzí, kinetickými ani rovnovážnými reakcemi, s adsorpcí látek a s nerozpuštěnými částicemi, můžeme rovnici zjednodušit do následujícího tvaru

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i \cdot \mathbf{v}) = q_i.$$

Pro jednu dimenzi v prostoru, bez zdrojů látky, s průměrnou pórovou rychlostí $v(t)$ konstantní v prostoru přejde rovnice do tvaru

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial c_i^a}{\partial x} = 0.$$

Pro zjednodušení můžeme uvažovat, že aktivní porozita a tedy i průměrná pórová rychlost je v celé koloně konstantní. Průměrnou pórovou rychlost potom vypočteme na základě objemového průtoku Q látek vtlačných do kolony délky kolony l_k a aktivního objemu kolony V_a

$$v = \frac{Q \cdot l_k}{V_a}.$$

1.2.2 Výpočet výměny

Jak již bylo řečeno dochází v modelu ke dvěma druhům výměny látek – mezi aktivní a 1. neaktivní oblastí a mezi 1. a 2. neaktivní oblastí. Obě dvě výměny jsou obdobné. Změna koncentrací při výměnách závisí na difúzních koeficientech, na porozitách a na rozdílech koncentrací v daných oblastech.

Takto vypadají rovnice pro první

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} = D_2 \cdot \frac{N_{1n}}{N_a + N_{1n}} \cdot (c_i^{1n} - c_i^a), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial c_i^{1n}}{\partial t} = -D_2 \cdot \frac{N_a}{N_a + N_{1n}} \cdot (c_i^{1n} - c_i^a) \quad (1.2)$$

a takto pro druhou výměnu

$$\frac{\partial c_i^{1n}}{\partial t} = D_3 \cdot \frac{N_{2n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot (c_i^{2n} - c_i^{1n}),$$

$$\frac{\partial c_i^{2n}}{\partial t} = -D_3 \cdot \frac{N_{1n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot (c_i^{2n} - c_i^{1n}),$$

kde D_2 a D_3 jsou difúzní koeficienty, N_a , N_{1n} a N_{2n} jsou jednotlivé porozity.

1.2.3 Difúzní koeficienty

Tyto koeficienty ovlivňují rychlost výměny látky mezi jednotlivými oblastmi (zmíněnými výše). Jsou dva, neboť dochází ke dvěma typům výměny (mezi první a druhou oblastí a mezi druhou a třetí oblastí. Označíme je D_2 a D_3 . Tyto koeficienty nelze přímo měřit ani teoreticky předpovědět.

Pro odvození jejich nepřímého výpočtu vyjdeme z rovnic pro výpočet výměny uvedených výše. Vzhledem k obdobnosti obou koeficientů stačí odvodit první z nich.

Odečteme od sebe rovnice (1.1) a (1.2)

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} - \frac{\partial c_i^{1n}}{\partial t} = D_2 \cdot \frac{N_a + N_{1n}}{N_a + N_{1n}} \cdot (c_i^{1n} - c_i^a).$$

Upravíme

$$\frac{\partial (c_i^a - c_i^{1n})}{\partial t} = D_2 \cdot (c_i^{1n} - c_i^a) \quad (1.3)$$

Definujeme si funkce $r_i(x, t)$ jako rozdíl koncentrací roztoků ve zkoumaných oblastech.

$$r_i(x, t) = c_i^a - c_i^{1n}.$$

A dosadíme ji do rovnice (1.3)

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = -D_2 \cdot r_i.$$

Analytické řešení této rovnice má tvar

$$r_i(x, t) = k \cdot e^{-D_2 t}, \quad k \in \mathfrak{R}, \text{ pro všechna } x \in \langle 0, l_k \rangle,$$

kde k je libovolné reálné číslo a má význam počáteční podmínky

$$k = r_i(x, 0).$$

Budeme předpokládat, že v čase $t = 0$ je rozdíl koncentrací nenulový a definujeme poločas výměny (t_{v2}) tak, aby platilo

$$r_i(x, t_{v2}) = k \cdot e^{-D_2 t_{v2}} = \frac{k}{2}.$$

Úpravami získáme vztah mezi D_2 a t_{v2}

$$D_2 = \frac{\ln 2}{t_{v2}}.$$

Totéž platí i pro druhý typ výměny a proto je druhý koeficient obdobný

$$D_3 = \frac{\ln 2}{t_{v3}}.$$

Pro výpočet budeme používat jako parametry poločasy výměny t_{v2} a t_{v3} místo difúzních koeficientů D_2 a D_3 , protože se snáze experimentálně určují.

1.2.4 Spojení advekce a výměn

Jelikož proudění a výměny mezi jednotlivými oblastmi probíhají zároveň, můžeme obojí spojit do jedné soustavy rovnic, která vyjadřuje změny koncentrací ve všech třech oblastech.

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} = -\frac{Q \cdot l_k}{V_a} \cdot \frac{\partial c_i^a}{\partial x} + \frac{(c_i^{1n} - c_i^a) \cdot N_{1n}}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2,$$

$$\frac{\partial c_i^{1n}}{\partial t} = -\frac{(c_i^{1n} - c_i^a) \cdot N_a}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2 + \frac{(c_i^{2n} - c_i^{1n}) \cdot N_{2n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3,$$

$$\frac{\partial c_i^{2n}}{\partial t} = -\frac{(c_i^{2n} - c_i^{1n}) \cdot N_{1n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3.$$

Jak je vidět ze soustavy, v aktivní oblasti probíhá advekce a výměna s první neaktivní oblastí. V první neaktivní oblasti probíhají výměny s aktivní a druhou neaktivní oblastí.

Ve druhé neaktivní oblasti pak probíhá pouze výměna s první neaktivní oblastí.

1.2.5 Výpočet stádia chemické reakce

Zároveň s koncentracemi, se v každém bodě určuje stádium chemické reakce, které můžeme použít při konečném zjišťování chemického složení roztoku získaného smícháním počátečních roztoků. Označíme ho $R(x,t)$. Tato funkce může nabývat hodnot od nuly do nekonečna. Pokud je rovna nule, všechny reakce již proběhly a výsledné složení získáme pomocí programu „Phreeqc“. Naproti tomu je-li větší nebo rovna jedné, koncentrace se právě změnily a systém se nestihl dostat do rovnovážného stavu, chemické složení získáme pouhým „smícháním“ chemických složení počátečních roztoků. Obecné složení získáme pomocí lineární interpolace mezi krajními body.

Stádium chemické reakce je ovlivněno koeficientem kinetiky. Dále je pak určeno změnou koncentrací jednotlivých roztoků a vlivů (L_i) roztoků na stádium reakce. Pokud tyto věci spojíme, dojdeme k následující rovnici

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = -KR(x,t) + \max_i \left(L_i \cdot \left| \frac{\partial c_i}{\partial t} \right| \right).$$

1.2.6. Koeficient kinetiky

Jedním z faktorů, který ovlivňuje stádium chemické reakce je tzv. koeficient kinetiky. Označíme ho K . Při jeho výpočtu vyjdeme z toho jak by vypadal systém, pokud by nedocházelo ke změnám koncentrací. Můžeme ho popsat následující diferenciální rovnicí

$$\frac{dR(x,t)}{dt} = -KR(x,t).$$

Tato rovnice je analogická s rovnicí (1.3). Proto analogicky k poločasů výměny zavedeme poločas kinetického vyrovnání t_{kv} a odvodíme jeho vztah ke K jako

$$K = \frac{\ln 2}{t_{kv}}.$$

t_{kv} se, stejně jako poločasy výměny, určí experimentálně na základě kalibrace.

1.3 Okrajové a počáteční podmínky

Do kolony je na začátku vtlačén roztok a na konci je jiný roztok odváděn pryč. V místě vtlačení je koncentrace dána roztokem, který je zrovna vtlačén

$$c_i^a(0,t) = 1, \text{ kde } i \text{ je index roztoku, který je vtlačén v čase } t,$$

$$c_j^a(0,t) = 0, \quad j \neq i,$$

$$t \in (0, T) .$$

Na počátku pokusu je v koloně po celé délce pouze ložisková voda

$$c_1^a(x,0) = c_1^{1n}(x,0) = c_1^{2n}(x,0) = 0,$$

$$c_2^a(x,0) = c_2^{1n}(x,0) = c_2^{2n}(x,0) = 0,$$

$$c_3^a(x,0) = c_3^{1n}(x,0) = c_3^{2n}(x,0) = 1,$$

$$x \in (0, l_k) .$$

Stádium reakce je na počátku všude nulové

$$R(x,0) = 0$$

$$x \in (0, l_k)$$

2 Numerický model

V této kapitole bude podán návrh na diskretizaci soustavy transportních rovnic

$$\frac{\partial c_i^a}{\partial t} = -\frac{Q \cdot l_k}{V_a} \cdot \frac{\partial c_i^a}{\partial x} + \frac{(c_i^{1n} - c_i^a) \cdot N_{1n}}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial c_i^{1n}}{\partial t} = -\frac{(c_i^{1n} - c_i^a) \cdot N_a}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2 + \frac{(c_i^{2n} - c_i^{1n}) \cdot N_{2n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial c_i^{2n}}{\partial t} = -\frac{(c_i^{2n} - c_i^{1n}) \cdot N_{1n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3, \quad (2.3)$$

a rovnice pro výpočet stádia chemické reakce

$$\frac{\partial R(x,t)}{\partial t} = -KR(x,t) + \max \left(L_i \cdot \left| \frac{\partial c_i}{\partial t} \right| \right), \quad (2.4)$$

v oblasti $< 0, l_k > \times < 0, T >$,

s okrajovými a počátečními podmínkami

$$c_i^a(0,t) = 1, \text{ kde } i \text{ je index roztoku, který je vtlačěn v čase } t, \quad (2.5)$$

$$c_j^a(0,t) = 0, \quad j \neq i, \quad t \in (0, T >. \quad (2.6)$$

$$c_1^a(x,0) = c_1^{1n}(x,0) = c_1^{2n}(x,0) = 0, \quad (2.7)$$

$$c_2^a(x,0) = c_2^{1n}(x,0) = c_2^{2n}(x,0) = 0, \quad (2.8)$$

$$c_3^a(x,0) = c_3^{1n}(x,0) = c_3^{2n}(x,0) = 1, \quad (2.9)$$

$$R(x,0) = 0, \quad (2.10)$$

$$x \in < 0, l_k >.$$

2.1 Diskretizace úlohy

Úlohu (2.1) – (2.10) budeme řešit metodou sítí. K tomu účelu musíme diskretizovat časový i prostorový interval, ve kterém úlohu řešíme.

2.1.1 Diskretizace času

Danou úlohu řešíme v časovém intervalu $t \in <0, T>$. Tento interval aproximujeme rostoucí posloupností časových hodnot (kroků) $\{t_i\}_{i=0}^m$, $t_0 = 0$, $t_m = T$. Použijeme konstantní délku časového kroku $\Delta t = \frac{T}{m}$. Časové kroky pak budou mít hodnotu $t_i = i \cdot \Delta t$.

2.1.2 Diskretizace prostoru

Prostorový interval $<0, l_k>$ aproximujeme také ekvidistantně rozloženými uzly $\{x_i = i \cdot \Delta x\}_{i=0}^n$, kde $\Delta x = \frac{l_k}{n}$.

2.1.3 Diskretizované rovnice

Explicitní metoda sítí s použitím zpětné difference v prostoru aplikovaná na soustavu (2.1) – (2.10) dává diferenční rovnice:

$$\frac{c_i^a(x_j, t_{k+1}) - c_i^a(x_j, t_k)}{\Delta t} = -\frac{Q \cdot \Delta x}{V_a} \cdot \frac{c_i^a(x_j, t_k) - c_i^a(x_{j-1}, t_k)}{\Delta x} + \frac{(c_i^{ln}(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k)) \cdot N_{ln}}{N_a + N_{ln}} \cdot D_2$$

kde $j = 1, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$\frac{c_i^{1n}(x_j, t_{k+1}) - c_i^{1n}(x_j, t_k)}{\Delta t} = - \frac{(c_i^{1n}(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k)) \cdot N_a}{N_a + N_{1n}} \cdot \frac{D_2}{\Delta t} + \frac{(c_i^{2n}(x_j, t_k) - c_i^{1n}(x_j, t_k)) \cdot N_{2n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3,$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$\frac{c_i^{2n}(x_j, t_{k+1}) - c_i^{2n}(x_j, t_k)}{\Delta t} = - \frac{(c_i^{2n}(x_j, t_k) - c_i^{1n}(x_j, t_k)) \cdot N_{1n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3,$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$\frac{R(x_j, t_{k+1}) - R(x_j, t_k)}{\Delta t} = -KR(x_j, t_k) + \max \left(L_i \cdot \left| \frac{c_i(x_j, t_{k+1}) - c_i(x_j, t_k)}{\Delta t} \right| \right)$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$.

Soustavu můžeme dále upravovat

$$c_i^a(x_j, t_{k+1}) = c_i^a(x_j, t_k) - \frac{Q \cdot \Delta t}{V_a} \cdot (c_i^a(x_j, t_k) - c_i^a(x_{j-1}, t_k)) + \frac{(c_i^{1n}(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k)) \cdot N_{1n}}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2 \cdot \Delta t,$$

kde $j = 1, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$c_i^{1n}(x_j, t_{k+1}) = c_i^{1n}(x_j, t_k) - \frac{(c_i^{1n}(x_j, t_k) - c_i^a(x_j, t_k)) \cdot N_a}{N_a + N_{1n}} \cdot D_2 \cdot \Delta t + \frac{(c_i^{2n}(x_j, t_k) - c_i^{1n}(x_j, t_k)) \cdot N_{2n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3 \cdot \Delta t,$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$c_i^{2n}(x_j, t_{k+1}) = c_i^{2n}(x_j, t_k) - \frac{(c_i^{2n}(x_j, t_k) - c_i^{1n}(x_j, t_k)) \cdot N_{1n}}{N_{1n} + N_{2n}} \cdot D_3 \cdot \Delta t,$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$,

$$R(x_j, t_{k+1}) = R(x_j, t_k) - K \cdot R(x_j, t_k) \cdot \Delta t + \max \left(L_i \cdot |c_i(x_j, t_{k+1}) - c_i(x_j, t_k)| \right).$$

kde $j = 0, \dots, n$ a $k = 0, \dots, m-1$.

Ještě přidáme okrajovou podmínku

$$c_i^a(x_0, t_k) = 1 \text{ (pro roztok vtlačný v čase } t_{k+1}) \text{ nebo } 0,$$

$$\text{kde } k = 0, \dots, m-1,$$

Tento zápis má tu výhodu, že pokud za k dosadíme 0, známe již hodnoty výrazů na pravé straně z počátečních podmínek a můžeme dopočítat funkční hodnotu na pravé straně a to pro všechna j .

Hodnoty koncentrací v dalších časových krocích dopočteme postupně aplikováním získaných rovnic.

3 Chemické reakce

Při konstrukci modelu předpokládáme, že chemické reakce probíhající uvnitř kolony nemají významný vliv na mobilitu jednotlivých složek roztoku a je tedy možno pouze evidovat stav reakcí a počítat jen transport a míchání roztoků uvnitř kolony. Srážení pevné fáze předpokládáme až na výstupu z kolony. Složení výstupního roztoku pak interpretujeme jako výsledek míchání původních roztoků v tom poměru, v jakém prošly kolonou. Chemickým složením zde rozumíme pH, pe a koncentrace iontů v roztoku. Při tom počítáme chemické složení několika způsoby – pomocí tabulky vygenerované programem Phreeqc, pouhým mícháním, mícháním s korekcí a nakonec s přihlédnutím ke kinetice chemické reakce.

3.1 Základní pojmy

3.1.1 Koncentrace

Zatímco u roztoků jsme mluvili o objemové koncentraci, zde mluvíme o takzvané hmotnostní koncentraci látky

$$C^j(t) = \frac{m_j}{V},$$

kde m_j je hmotnost látky rozpuštěné v roztoku a V je celkový objem roztoku.

Jednotkou koncentrace, kterou v této souvislosti používáme, jsou miligramy na litr $\frac{mg}{l}$.

Závislost na čase nebudeme ve zbytku kapitoly explicitně zapisovat.

Abychom odlišili zápis od dříve zmiňovaných koncentrací, budeme koncentraci látky ve vstupním roztoku zapisovat jako

$$C_i^j$$

a koncentraci látky ve výstupním roztoku budeme zapisovat

$$C^j,$$

kde i určuje číslo vstupního roztoku (včetně vody) a j označuje číslo rozpuštěné látky.

Pokud máme na mysli konkrétní látku, můžeme za j dosadit chemický vzorec.

3.1.2 pH

Zatímco koncentrace ostatních látek v roztoku se udávají přímo pro koncentraci vodíkových iontů H^+ se udává pH, které se spočítá z koncentrace pomocí vzorce

$$\text{pH} = -\log_{10}(C^{H^+}).$$

3.1.3 pe

Obdobně jako u koncentrace (aktivity) vodíkových iontů se místo koncentrace volných elektronů e^- udává pe, které se spočítá pomocí vzorce

$$\text{pe} = -\log_{10}(C^{e^-}).$$

Další možností vyjádření hodnoty je Eh, vyjádřený ve Voltech.

$$\text{Eh} = (0,059 \cdot \text{pe})\text{V}$$

3.2 Metody určování chemického složení

3.2.1 Metoda Phreeqc

Jelikož program Phreeqc počítá rovnovážný stav, odpovídá použití této metody případu, kdy by chemické reakce probíhaly velmi rychle a brzo by došlo k ustálení stavu. Princip této metody spočívá v tom, že předem pomocí programu Phreeqc určíme, jak by vypadalo složení výsledného roztoku při různých koncentracích vstupních roztoků a vody ve výstupním roztoku. Pomocí těchto hodnot potom pomocí lineární interpolace spočítáme konkrétní hodnoty koncentrací jednotlivých látek.

Abychom mohli použít tuto metodu, je nejprve nutné vygenerovat tabulku koncentrací chemických látek, při různých poměrech vstupních roztoků.

3.2.2 Metoda Míchání bez korekce

V této metodě získáváme výslednou koncentraci látky pouhým smícháním koncentrací látky ve vstupních roztocích v poměru koncentrací těchto roztoků, neboli podle vzorce

$$C^j = \sum_i c_i^a \cdot C_i^j.$$

Zde používáme koncentraci roztoku v aktivní oblasti, neboť nás zajímá koncentrace látek vytékajících z kolony.

Tato metoda odpovídá předpokladu, že po smíchání roztoků nedochází k žádným reakcím (tedy rovnováha se ustavuje nekonečně pomalu).

Vzhledem k tomu, že koncentraci vodíkových iontů uvádíme jako pH (v logaritmickém tvaru) musíme podle toho upravit i vzorec pro míchání

$$\text{pH} = -\log\left(\sum_i c_i^a \cdot \exp(-\text{pH}_i)\right).$$

Obdobně je tomu i u p_e .

3.2.3 Metoda Míchání s korekcí

Předpokladem tohoto postupu je, že po smíchání roztoků dojde k ustálení rovnováhy vody s protony a hydroxylovými ionty a jiné reakce neproběhnou.

Tato metoda vychází z předcházející a rozdílná je pouze při výpočtu výsledného pH. Korekce pH vychází z toho, že jak ve vstupních roztocích, tak i ve výstupním roztoku by mělo platit

$$C^{H^+} \cdot C^{OH^-} = 10^{-14}. \quad (3.1)$$

Metoda předpokládá, že tato rovnost je splněna ve vstupních roztocích. Z toho plyne

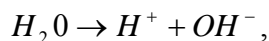
$$C_i^{OH^-} = \frac{10^{-14}}{C_i^{H^+}}$$

Vypočteme si, jaké by byly koncentrace ve výstupním roztoku, kdyby ke korekci nedošlo

$$\overline{C^{H^+}} = \sum_i c_i^a \cdot C_i^{H^+},$$

$$\overline{C^{OH^-}} = \sum_i c_i^a \cdot C_i^{OH^-}.$$

Pokud by pro koncentrace vzniklé tímto způsobem neplatila rovnice (3.1), rozložila by se část vody podle rovnice



aby pro takto vzniklé koncentrace již rovnice (3.1) platila.

$$C^{H^+} = \overline{C^{H^+}} + X, \quad (3.2)$$

$$C^{OH^-} = \overline{C^{OH^-}} + X, \quad (3.3)$$

Zbývá nám jen vypočítat, kolik vody (X) se rozloží. Půjdeme na to tak, že dosadíme rovnice (3.2) a (3.3) do rovnice (3.1), získáme kvadratickou rovnici a tu vyřešíme

$$(\overline{C^{H^+}} + X) \cdot (\overline{C^{OH^-}} + X) = 10^{-14},$$

$$X_{1,2} = \frac{-\left(\overline{C^{H^+}} + \overline{C^{OH^-}}\right) \pm \sqrt{\left(\overline{C^{H^+}} + \overline{C^{OH^-}}\right)^2 - 4 \cdot \left(\overline{C^{H^+}} \cdot \overline{C^{OH^-}} - 10^{-14}\right)}}{2}.$$

Nyní nám zbývá pouze rozhodnout, které z řešení použít. Můžeme například použít rovnici (3.1) a očekávat $X = 0$. Vzhledem k tomu, že nám vyjde $X_1 = 0$ a

$$X_2 = -\left(\overline{C^{H^+}} + \overline{C^{OH^-}}\right),$$

usoudíme, správné řešení je pouze X_1 .

Více podrobností o této korekci je možné najít ve [3].

3.2.4 Metoda Kinetika

Předpokládáme, že ani jedna z extrémních metod („Phreeqc“, předpokládající okamžité ustálení rovnováhy, a Míchání bez korekce, předpokládající nekonečně pomalé ustavování rovnováhy) nepopisuje přesně realitu. Proto jsme použili postup navržený Ing. Wasserbauerem, CSc. [1] spočívající ve „smíchání“ výsledků těchto dvou metod v poměru odpovídajícímu stádiu chemické reakce.

$$C^j = (1 - R_i) \cdot \overline{C^j} + R_i \cdot \overline{\overline{C^j}}, \text{ pro } R_i \in \langle 0, 1 \rangle,$$

$$C^j = \overline{\overline{C^j}}, \text{ pro } R_i > 1,$$

kde $\overline{C^j}$ je výsledná koncentrace získaná metodou Phreeqc a $\overline{\overline{C^j}}$ je výsledná koncentrace získaná metodou Míchání bez korekce.

Pro výpočet pH a pe je opět potřeba převést rovnici do logaritmického tvaru.

3.3 Implementace výsledků pro porovnání

Pro srovnání s experimentálními daty je třeba vzít v úvahu uspořádání aparatury experimentu a z něj vyplývající mrtvou dobu (viz kapitola 1.1.3). Srovnávat s experimentálními daty nebudeme hodnoty $C^j(t)$, ale

$$\hat{C}^j(t) = C^j(t - t_m),$$

kde t_m je mrtvá doba.

4 Implementace modelu

Model navržený v minulých kapitolách jsme implementovali do programu Transport. V této kapitole nejprve probereme jednotlivé funkční bloky programu a následně se budeme věnovat grafickému zpracování a uživatelskému ovládání programu. Celý program můžeme rozdělit do čtyř základních bloků – načítání vstupních dat ze souborů, modelování transportu, modelování chemických reakcí (chemie) a nakonec vykreslování výsledků na obrazovku podle přání uživatele.

4.1 Načítání vstupních dat

Vstupní data program načítá z následujících čtyř textových souborů. Jméno prvního je povinné, jména ostatních jsou pouze doporučená a mohou se měnit.

4.1.1 Soubor Transport.ini

Tento soubor obsahuje základní nastavení modelu jako počet buněk, krok času, rozměry kolony, porozity, poločasy výměny a další. Většinu z těchto parametrů je možno v programu měnit a tím provádět kalibraci. Soubor také obsahuje odkazy na další vstupní soubory popsané níže.

4.1.2 Soubor Prutok.txt

V tomto souboru je uveden průběh vtlačení roztoků do kolony. Vždy je uveden čas do kterého byl roztok vtlačěn, objemový průtok v tomto časovém období a o který roztok se jedná.

4.1.3 Soubor Tab3Roztoky.txt

Tento soubor obsahuje tabulku, popisující chemické složení roztoku vzniklého smícháním dvou roztoků a vody v různých poměrech po ustavení rovnováhy. Tato tabulka bývá většinou vytvořena pomocí programu Phreeqc, ale může být vytvořena i jiným způsobem.

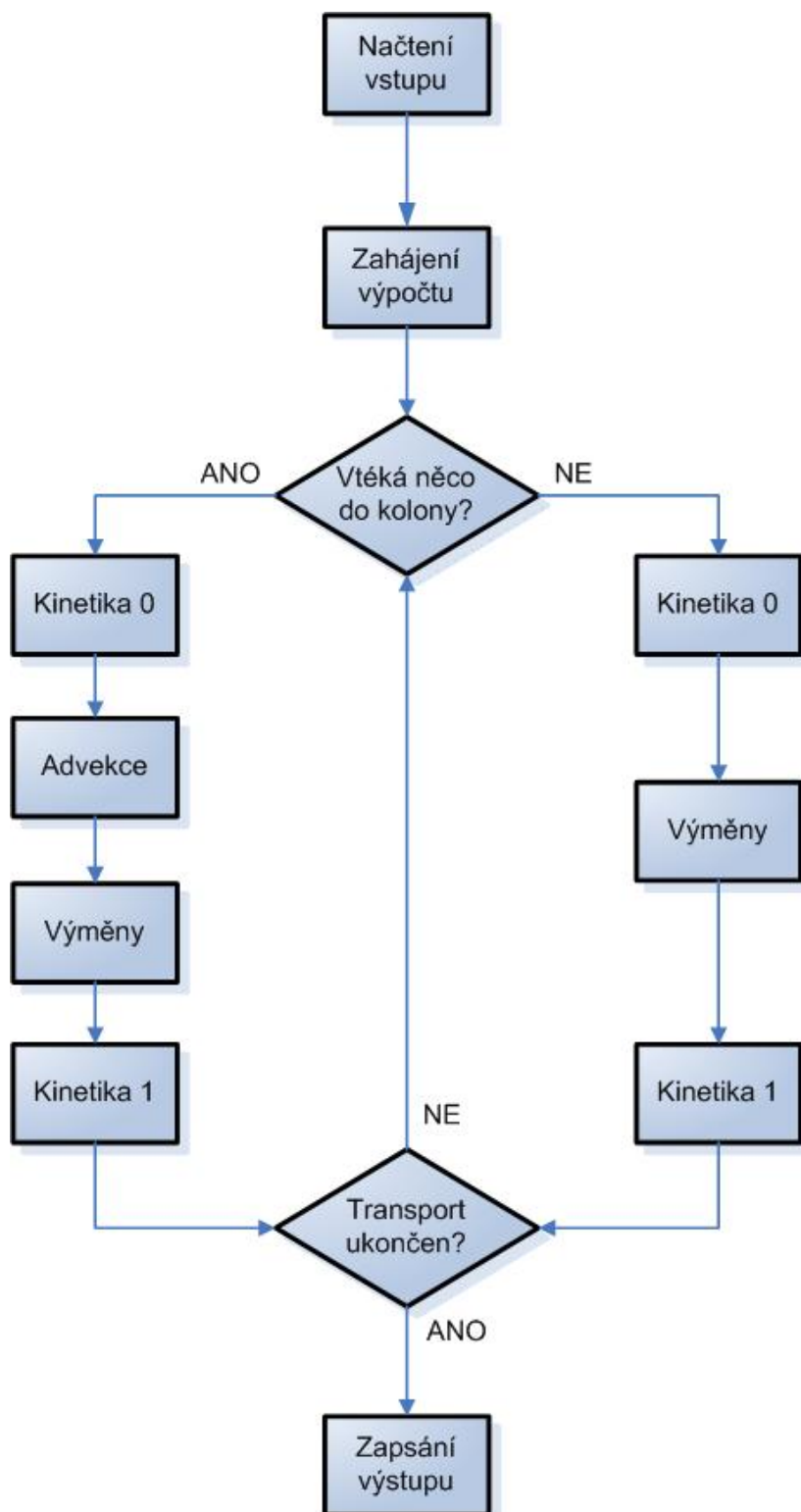
4.1.4 Soubor ChemAnalyzy.txt

Tento soubor obsahuje údaje o chemickém složení roztoků vytékajících ze skutečné kolony v různých okamžicích v průběhu pokusu. Nemusí obsahovat informace o všech látkách, ale pouze o těch nejdůležitějších. Tato data se používají k porovnání modelu s reálným pokusem a ke kalibraci modelu.

4.2 Implementace transportu

Algoritmus transportu se skládá z několika bloků, které jsou zobrazeny na následujícím schématu:

Obrázek 2 – Schéma algoritmu transportu



4.2.1 Načtení vstupu a Zahájení výpočtu

Jak již bylo řečeno výše, uživatel může přímo v programu měnit nastavení modelu a to je pak načteno na začátku výpočtu. Dále jsou použita načtená data o průtoku kolonou. Na začátku musí být také spočítány některé konstanty používané při výpočtu – aktivní objem kolony, koeficienty difúze a kinetiky.

4.2.2 Vtéká něco do kolony?

V tomto místě se rozhoduje, zda bude počítána advekce a výměny nebo pouze výměny. Toto závisí na průtoku v daném okamžiku. Pokud je nulový, nepočítáme advekci.

4.2.3 Advekce a výměny

Podle soustavy rovnic (2.1) jsou zde spočítány změny koncentrací roztoků a přičteny k aktuálním hodnotám koncentrací. Zároveň je zde ošetřeno, aby součet koncentrací obou roztoků nepřesáhl hodnotu 1, k čemuž by mohlo dojít zaokrouhlovací chybou.

4.2.4 Kinetika

Jak je vidět tato část se skládá ze dvou bloků. To je způsobeno tím, že pro výpočet stádia chemické reakce je potřeba znát koncentrace roztoků na začátku a na konci cyklu. V prvním bloku se tyto koncentrace pouze uloží, aby se na konci mohly porovnat s aktuálními a z jejich rozdílu mohla spočítat stádium chemické reakce.

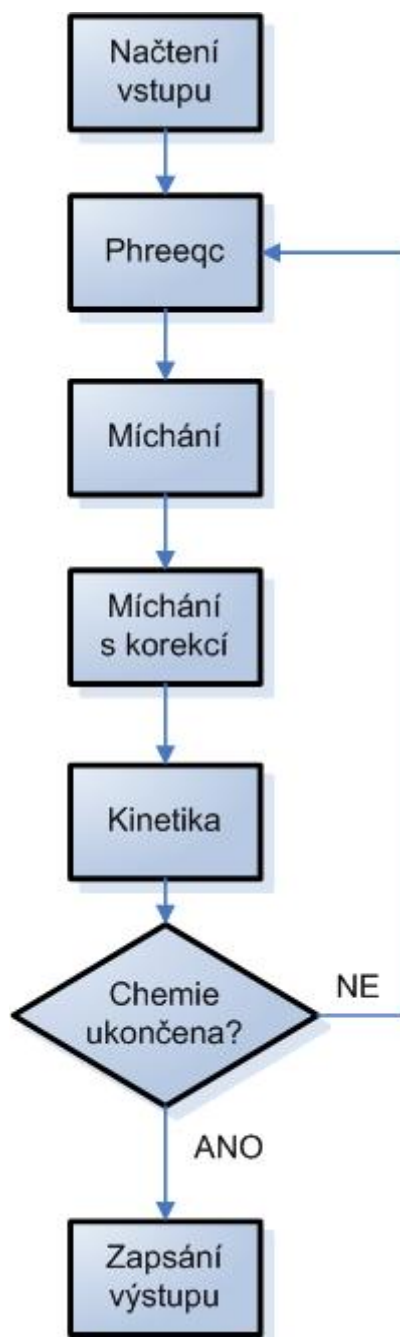
4.2.5 Transport ukončen? a Zapsání výstupu

Zde se podle načtených dat rozhoduje, jestli výpočet ukončit. Pokud ano, výsledky jsou jednak zapsány do souboru a také předány dále pro výpočet chemického složení.

4.3 Implementace chemie

Algoritmus chemie se skládá z několika bloků, které jsou zobrazeny na následujícím schématu:

Obrázek 3 – Schéma algoritmu chemie



4.3.1 Načtení vstupu

Z předchozího výpočtu transportu jsou převzaty údaje o výsledných koncentracích roztoků a také o stádiu chemické reakce v jednotlivých okamžicích. Dále jsou použita načtená data z tabulky míchání.

4.3.2 Phreeqc, Míchání, Míchání s korekcí, Kinetika

Pomocí čtyř různých metod zmíněných v kapitole 3 je spočítáno chemické složení výsledného roztoku v různých okamžicích. U metod Míchání a Míchání s korekcí je použita následující úprava: Pokud je některá z koncentrací roztoků menší než 0.01, počítá se s ní jako by byla rovná nule.

4.3.3 Chemie ukončena? a Zapsání výstupu

Zde se podle načtených dat rozhoduje, jestli výpočet ukončit. Pokud ano, výsledky jsou jednak zapsány do souboru a také uschovány v paměti pro grafické zobrazení.

4.4 Ovládání programu uživatelem

Po spuštění programu se uživateli nabídne pohled jako na Obrázku 4.

V textových polích v levé části jsou načteny parametry modelu, které může uživatel v průběhu měnit a také dvě tlačítka, z nichž je v této chvíli použitelné pouze jedno z nich („Čti data“). Druhé („Výpočet“) je neaktivní, protože bez načtených dat nelze spustit výpočet.

Klikne-li uživatel na tlačítko „Čti data“ načtou se data ze vstupních souborů a do okna v pravé části přibude záložka Průtok s vykresleným grafem průtoku. Přitom se také vypočte průměrný průtok. Aktivuje se také druhé tlačítko (viz Obrázek 5).

Klikne-li uživatel na tlačítko „Výpočet“ provede se výpočet a do pravé části obrazovky přibudou záložky Transport a Chemie (viz Obrázek 6).

Další ovládací prvky jsou umístěny pod oběma tlačítky. Zde si uživatel může vybrat, zda chce, aby se zobrazovaly celé grafy anebo pouze jistý časový úsek. Uživatel nastaví časy od a do kdy chce zobrazit a zaškrtně příslušné tlačítko (viz Obrázky 7 a 8).

Více uživatelských voleb se nachází na záložce Chemie. Zde si uživatel vybírá látku, jejíž koncentrace chce zobrazit a také jaké metody chce použít (viz Obrázek 9).

Také je tu možnost jednu křivku uložit do paměti. Tato se později zobrazí po přepočítání koncentrací s jinými parametry a umožní uživateli pozorovat vliv parametrů na výsledek. Tuto křivku je později také možno smazat (viz Obrázek 10).

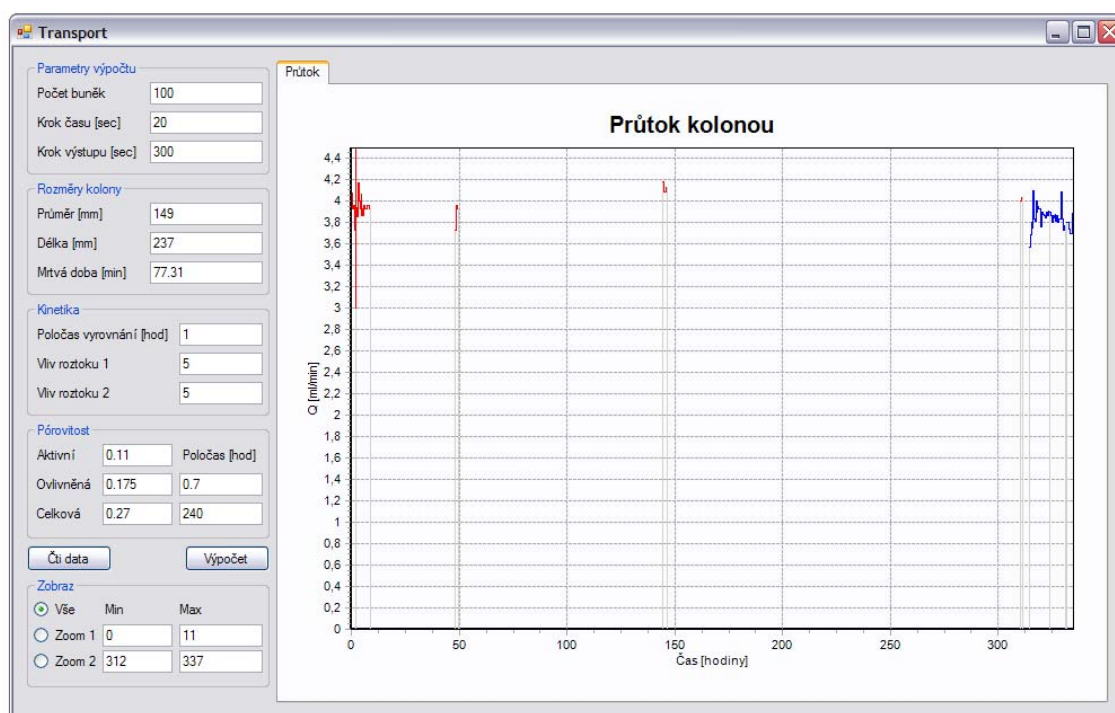
Obrázek 4 – Program Transport po spuštění

The screenshot shows the 'Transport' program window. On the left, there are several input sections:

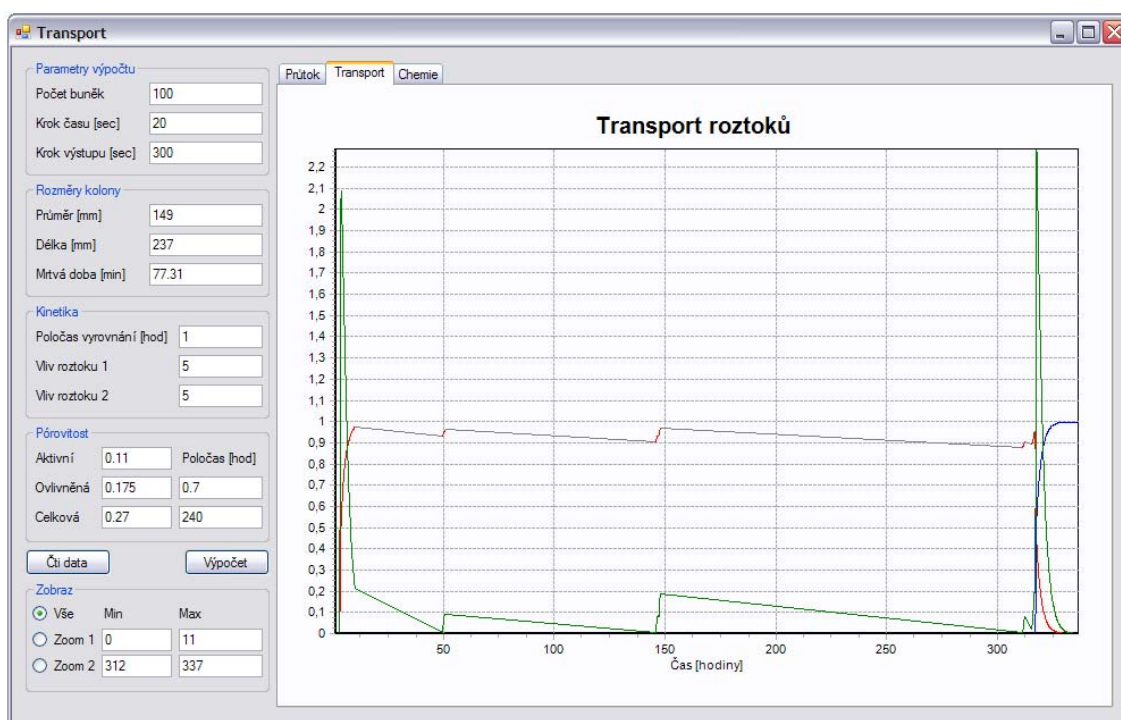
- Parametry výpočtu**: Počet buněk (100), Krok času [sec] (20), Krok výstupu [sec] (300).
- Rozměry kolony**: Průměr [mm] (149), Délka [mm] (237), Mrtvá doba [min] (77.31).
- Kinetika**: Poločas vyrovnání [hod] (1), Vliv roztoku 1 (5), Vliv roztoku 2 (5).
- Pórovitost**: Aktivní (0.11), Poločas [hod] (), Ovlivněná (0.175), (0.7), Celková (0.27), (240).

Below these sections are buttons for 'Čti data' and 'Výpočet'. At the bottom, there is a 'Zobraz' section with radio buttons for 'Vše', 'Zoom 1', and 'Zoom 2', each with associated 'Min' and 'Max' values.

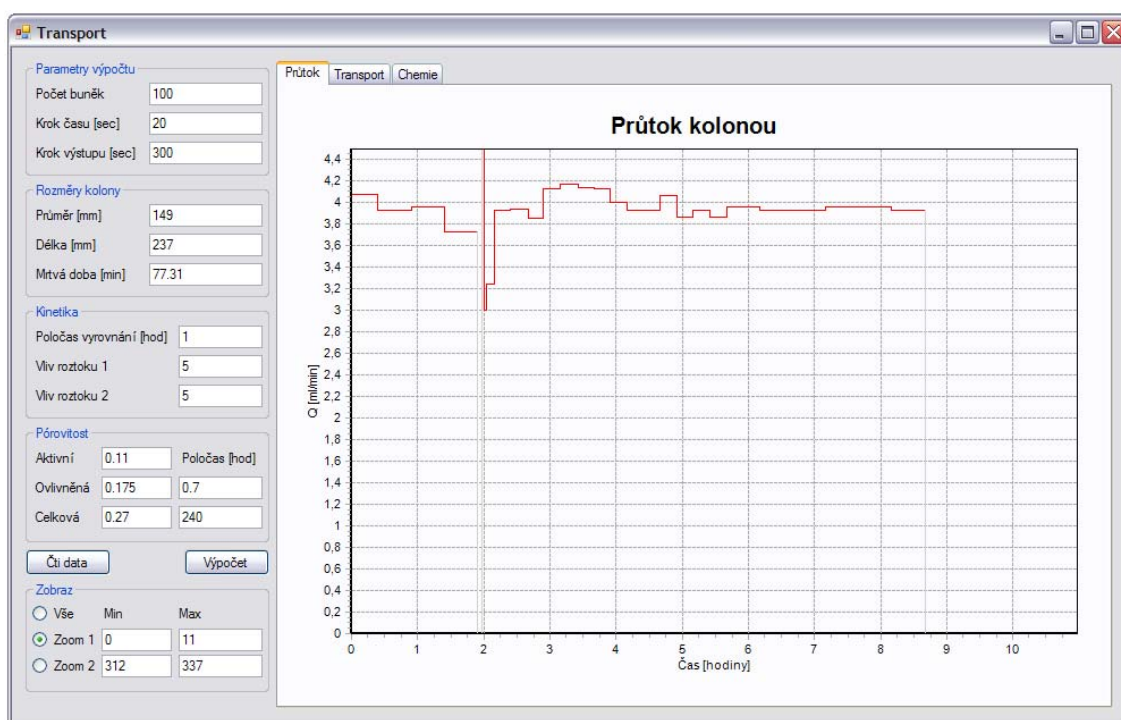
Obrázek 5 – Program Transport – Průtok kolonou



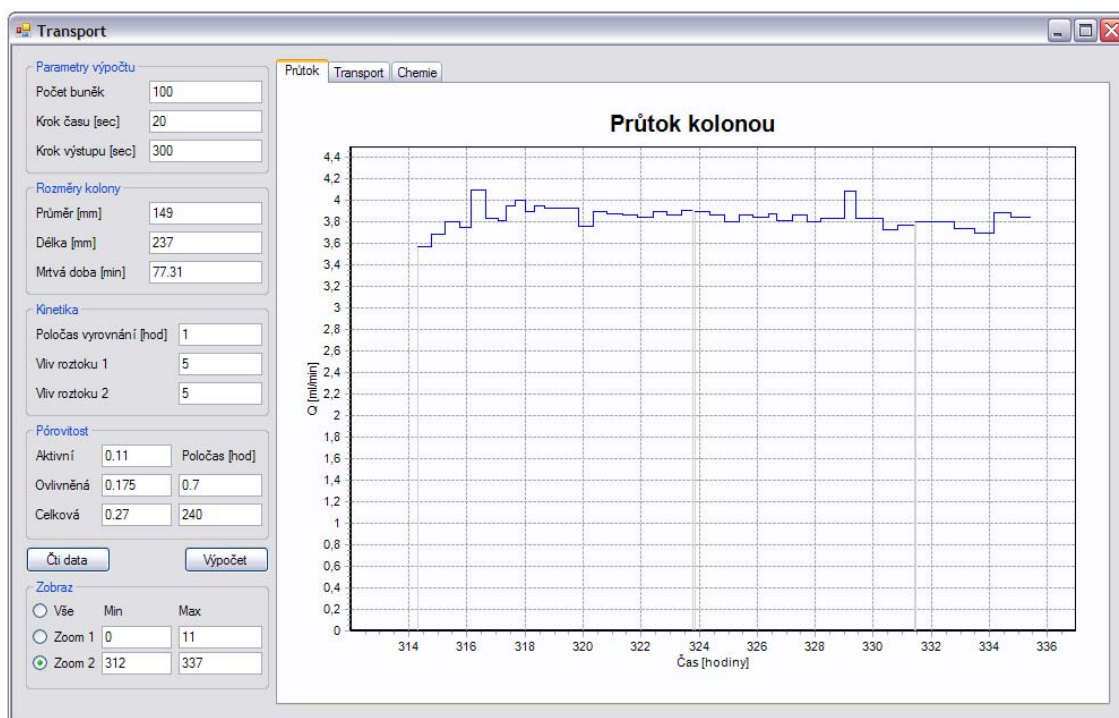
Obrázek 6 – Program Transport – Transport roztoků



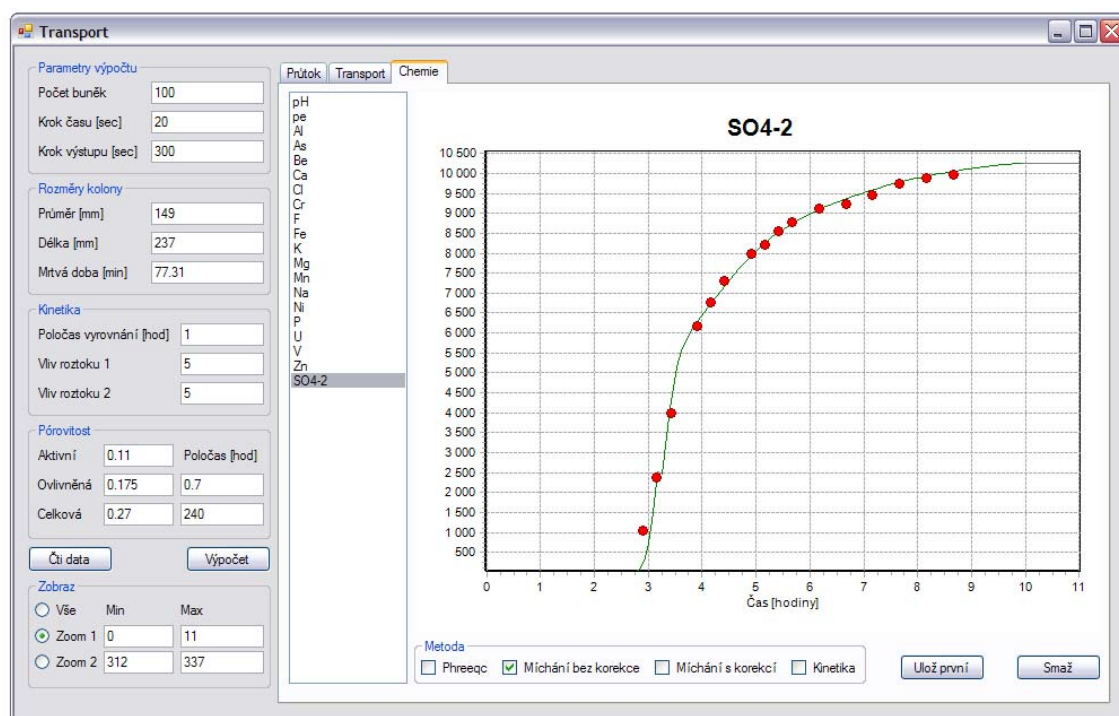
Obrázek 7 – Program Transport – Zoom 1



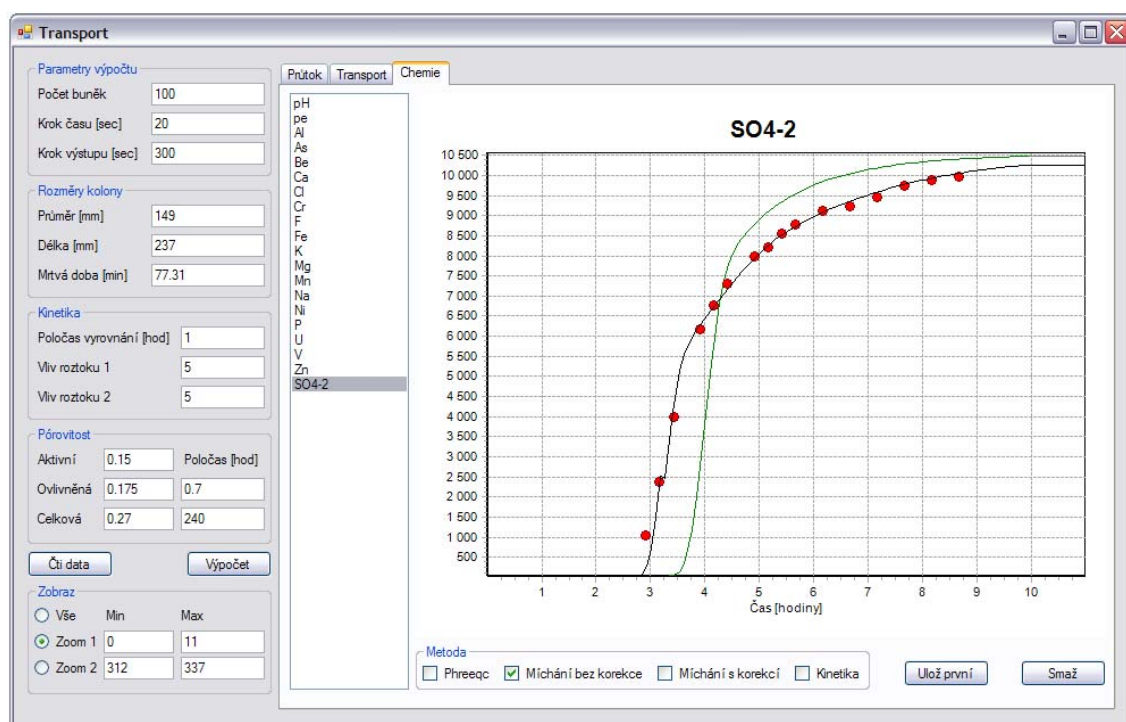
Obrázek 8 – Program Transport – Zoom 2



Obrázek 9 – Program Transport – Chemie (složka SO4-2)



Obrázek 10 – Program Transport – Křivka uložená v paměti



5 Kalibrace modelu

Poslední věc, kterou musíme udělat předtím, než začneme model používat je nastavení parametrů modelu. Některé parametry je možné získat z popisu měření (např. rozměry kolony) a jiné je nutno získat pomocí kalibrace. Měníme hodnotu těchto parametrů a výsledek modelu porovnáváme s hodnotami získanými při reálném pokusu. Jelikož se metodika kalibrace může lišit podle modelovaných pokusů, uvedeme si metodiku na skutečném pokusu.

5.1 Popis modelovaného pokusu

Reálné pokusy prováděl Ing. Ladislav Gombos ve společnosti DIAMO, s.p., o.z. TÚÚ, Stráž pod Ralskem. Spočívaly v tom, že jednu z hornin ve tvaru válce (kolonu), získanou z hlubinného vrtu, propláchl vodou označenou jako STCC-12. Když byla důkladně propláchnutá, začal do ní vtlačet jeden z kyselých roztoků (kyselých cenomanských vod). Při tomto vtlačení zaznamenával jednotlivé průtoky a také v určitých časech analyzoval roztok vytékající z kolony. Když byla hornina dostatečně nasycena kyselým roztokem, začal do ní vtlačet zásaditý roztok („sliv A“). Tento pokus opakoval čtyřikrát pro různé kolony a tři různé kyselé roztoky. Výsledky těchto pokusů jsou uvedeny ve zprávě [4]. Data z této zprávy bylo ještě nutné převést do formátu čitelného pro připravený program, to zajistil Ing. Ladislav Kastl také z výše zmiňovaného podniku.

Následující dvě tabulky jsou převzaty ze zprávy [4]. V tabulce 1 jsou uvedeny parametry jednotlivých kolon a také názvy kyselých roztoků vtlačенých do příslušných kolon. V tabulce 2 je chemické složení kyselých i zásaditých vstupních roztoků a také ložiskové vody, kterou jsou na počátku kolony nasyceny.

Tabulka 1 – Parametry kolon – převzato ze [4]

PARAMETRY KOLON					
		48171	48172	48174	48176
model. roztok		VP26-6163	238079A	VP26-6163	STPC-98
m0	g	8129	8009	7758	6402
L	cm	23.7	23.4	22.5	20.1
d vstup	cm	14.9	15.0	14.9	14.9
d výst.	cm	15.0	15.0	14.9	14.6
S výst.	cm ²	176.7	176.7	174.4	167.4
V hor.	cm ³	4160	4135	3923	3435
obj. hm. geom.	g/cm ³	1.954	1.937	1.978	1.864
obj. hm. změř.	g/cm ³	1.923	1.920	2.004	1.834
mer. hm.	g/cm ³	2.666	2.676	2.666	2.648
m1	g	12140	12060	11712	10205
m21	g	13420	13340	12860	11475
m22	g	13470	13410	12910	11481
m31	g	138	140	139	121
m32	g	132	128	120	135
m4	g	13200	13142	12651	11225
m5	g	1060	1082	939	1020
v výst	cm ³	139	135	127	142
poro celk.	%	26.7	27.6	25.8	29.6
poro syc.	%	25.5	26.2	23.9	29.7
saturace	%	95.5	94.9	92.6	100.3

m0	hmotnost suchého monolitu
m1	hmotnost suchého monolitu po fixaci
m21	hmotnost monolitu po nasycení (včetně komor)
m22	hmotnost monolitu po nasycení (včetně komor) - kontrolní převážení po dosycení
m31	hmotnost vody ve vstupní komoře
m32	hmotnost vody ve výstupní komoře
m4	hmotnost nasyceného monolitu bez komor
m5	hmotnost vody v monolitu (= pórový objem v cm ³)
v výst	mrtvý objem (výst. komora + komunikace)

Tabulka 2 – Chemické složení roztoků – převzato ze [4]

Chemismus modelových vod

Modelová voda		STCC-12	„sliv A“ typ 1	„sliv A“ typ 2	STPC-98	VP26- 6163	238079A
pH (20 °C)		7.35	11.95	12.86	2.84	2.16	1.99
Eh (abs) (20 °C)	[mV]	250	238	178	810	834	835
Spec. vodivost (20 °C)	[mS/m]	20.3	413	413	334	1162	1837
Hustota	[g/cm ³]	1.000	1.002	1.002	1.002	1.013	1.027
RL	[mg/l]	---	2050	2390	4350	14600	35280
NH ₄	[mg/l]	---	93.5	83.1	68.8	230.7	461
Na	[mg/l]	2.3	140	230	4	12	14
K	[mg/l]	1.4	29.0	34.5	6.7	15.2	44.5
Mg	[mg/l]	5.5	1.56	0.55	22.9	19.6	65.5
Ca	[mg/l]	45	632	556	132	116	305
Fe	[mg/l]	0.08	< 0.05	< 0.05	63.1	543.6	661
Al	[mg/l]	0.10	< 0.5	< 0.5	444	1460	3760
NO ₃	[mg/l]	---	59	93	1	200	230
F	[mg/l]	0.42	1.9	2.2	25	47	120
Cl	[mg/l]	3.6	20	29	5.3	4.4	10
PO ₄	[mg/l]	---	---	---	2.6	73	56
SO ₄	[mg/l]	25.6	1009	1206	3080	10532	26450
H ₂ SO ₄	[mg/l]	---	---	---	< 1	300	891
HCO ₃	[mg/l]	159	---	---	---	---	---
As	[mg/l]	---	---	---	0.06	1.9	6.5
Be	[mg/l]	---	---	---	0.078	0.24	0.68
Cr	[mg/l]	---	---	---	0.82	3.4	10.8
Mn	[mg/l]	---	---	---	0.82	5.9	9.4
Ni	[mg/l]	---	---	---	1.94	7.0	16.3
SiO ₂	[mg/l]	---	---	---	39	36	190
U	[mg/l]	---	---	---	2.74	10	30.1
V	[mg/l]	---	---	---	0.51	4	16
Zn	[mg/l]	---	---	---	6.3	18.5	91.6

5.2 Metodika kalibrace

Metodika kalibrace modelu vychází z návrhu Ing. Vladimíra Wasserbauera, CSc.

5.2.1 Počáteční nastavení

Nejprve je potřeba zadat předem známé parametry získané ze zprávy [4] (průměr, délka, celková pórovitost). Tam je také pro každou kolonu uveden mrtvý objem a z něj je možno určit mrtvou dobu, průměrný průtok potřebný pro tento výpočet spočítá program automaticky po načtení vstupních dat a zobrazí ho na obrazovce. Parametry výpočtu musíme zvolit přiměřeně. Pokud použijeme příliš málo buněk nebo příliš dlouhý časový krok nebude model dostatečně přesný. Naopak pokud použijeme příliš mnoho buněk nebo příliš krátký časový krok bude výpočet trvat dlouho bez zlepšení přesnosti. Pro všechny námi modelované kolony vyhovují tyto hodnoty získané experimentálně (počet buněk 100, krok času 20s, krok výstupu 300s). Pro počáteční nastavení ostatních hodnot zvolíme expertní odhady a budeme je měnit až v dalších fázích kalibrace (Kinetika: poločas vyrovnání 1h, vlivy... 5 a 5, Pórovitosti: 0.10 a 0.20 a poločasy výměny 1h a 100h). Je nutné upozornit, že pokud změníme hodnoty v programu, je to pouze dočasné a tyto hodnoty jsou smazány při ukončení programu. Pokud chceme hodnoty změnit natrvalo je nutné je manuálně přepsat v souboru Transport.ini.

5.2.2 Nastavení pórovitostí

Provedeme výpočet s danými parametry a nejprve se zaměříme na kalibraci pórovitostí a poločasů výměny. Budeme vycházet z toho, že v roztocích je tak velké množství síranových iontů, že jejich koncentrace je minimálně ovlivněna chemickými reakcemi a je tak závislá pouze na transportu. Můžeme proto na chvíli zapomenout na kinetiku. Zvolíme si záložku Chemie a složku SO₄-2. Protože k hlavním změnám dochází na začátku a na konci pokusu nebudeme používat celkové zobrazení, ale Zoom1 a Zoom2, které si můžeme upravit podle konkrétního pokusu, abychom měli dobrý přehled.

Nejdříve si vybereme zobrazení Zoom1, který pokrývá oblast vtlačení kyselého roztoku. Všimneme si, že změna poločasu výměny 3 nemá na výsledný graf vliv a proto se

budeme zabývat pouze nastavením zbývajících 3 parametrů (aktivní pórovitosti, ovlivněné pórovitosti a poločasu výměny 2).

Následující pozorování jsou pouze orientační, ale mohou se v praxi hodit:

- 1) Pokud zvyšujeme aktivní pórovitost, posouvá se křivka doprava a nahoru.
- 2) Pokud zvyšujeme ovlivněnou pórovitost, posouvá se křivka dolů.
- 3) Pokud zvyšujeme poločas výměny 2, zmenšuje se poloměr zakřivení křivky.

Snažíme se nastavovat parametry ve výše uvedeném pořadí tak dlouho, až se namodelovaná křivka jeví shodná s křivkou protínající naměřené body.

Pokračujeme na Zoom2, který pokrývá oblast vtlačení zásaditého roztoku. Zde můžeme ještě trochu parametry korigovat. Nesmíme ovšem zapomínat, že tím upravujeme graf i pro Zoom1 a proto se větší zásahy nedoporučují.

5.2.3 Nastavení kinetiky

První, na co se zaměříme při nastavování parametrů kinetiky, jsou vlivy roztoků. V našem případě budeme předpokládat, že oba vlivy mají mít stejnou hodnotu, takže je budeme měnit stejně. Zobrazíme si záložku Transport a snažíme se nastavit vlivy roztoků tak, aby maximum křivky stádia chemické reakce (zelené) bylo přibližně rovno 1. Dále si zobrazíme záložku Chemie, nastavíme složku Fe a přepneme do Zoom2. Nyní upravujeme hodnotu poločasu vyrovnání tak, aby křivka Kinetika (modrá) co nejvíce odpovídala naměřeným hodnotám. Ze vzorce pro výpočet kinetiky vyplývá, že křivka Kinetika se může nalézat pouze mezi křivkami Phreeqc (červená) a Míchání bez korekce (zelená). Pokud jsou naměřené hodnoty mimo tuto oblast, snažíme se křivku Kinetika ztotožnit s křivkou Phreeqc (nastavíme nízkou hodnotu poločasu vyrovnání, např. 0.01) nebo s křivkou Míchání bez korekce (nastavíme vysokou hodnotu poločasu vyrovnání, např. 100) podle toho, která z těchto křivek je bližší naměřeným hodnotám.

5.3 Modelování kolon

Jak již bylo řečeno, jsou k dispozici data pro čtyři kolony, na kterých byla provedena měření. Je tedy potřeba nakalibrovat model čtyřikrát. Jelikož je tento děj velmi podobný pro všechny kolony, bude dále podrobně popsána kalibrace první kolony (číslo 48171) a pro ostatní kolony budou pouze uvedeny výsledky kalibrace.

5.3.1 Počáteční nastavení

Abychom mohli namodelovat kolonu, je potřeba mít k dispozici všechny vstupní soubory. Do souboru Transport.ini zapíšeme údaje z tabulky 1 a také doporučené počáteční hodnoty uvedené v kapitole 5.2.1 (hodnotu Mrtvá doba prozatím vyplníme libovolně). Soubory Prutok.txt a ChemAnalyzy.txt máme k dispozici od Ing. Ladislava Kastla, který je vytvořil na základě zprávy [4]. Dále použijeme program Tab3Phrq, který vytvořil Ing. Vladimír Wasserbauer, CSc. a který využívá knihovnu funkcí z programu Phreeqc. Ten z údajů uvedených v tabulce 2 vygeneruje soubor Tab3Roztoky.txt.

Spustíme program Transport. Načteme data z uvedených vstupních souborů. Objeví se nám průměrný průtok, který použijeme spolu s mrtvým objemem v tabulce 1 k vypočtení mrtvé doby (viz kapitola 1.1.3). Tu potom zapíšeme do příslušného pole. V našem případě je průměrný průtok 3,896 ml/min a mrtvý objem je 139 ml, mrtvá doba tedy vyjde přibližně 35,7 min.

5.3.2 Nastavení pórovitosti

Spustíme výpočet. Přepneme na záložku Chemie a složku SO4-2. Zobrazíme Zoom1. Na obrázku 11 vidíme, že vypočtená křivka neodpovídá naměřeným hodnotám a proto bude potřeba kalibrovat.

Nejprve budeme měnit aktivní pórovitost. Potřebujeme vypočtenou křivku posunout doprava, a proto budeme zvyšovat aktivní pórovitost. Zvyšujeme ji postupně po pěti tisícínách tak dlouho, až vypočtená křivka protíná první naměřený bod (viz Obrázek

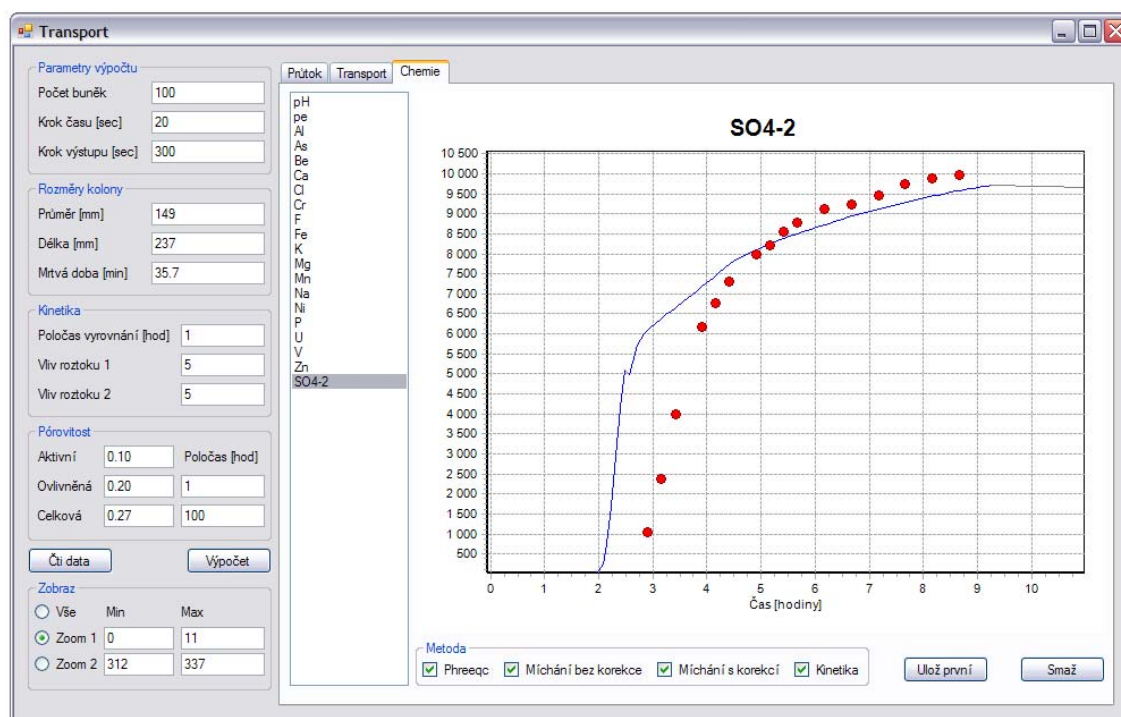
12).

Jelikož již vypočtená křivka protíná poslední bod, nebudeme prozatím měnit ovlivněnou pórovitost. Na druhou stranu vypočtená křivka má menší poloměr zakřivení a proto je potřeba snížit poločas výměny 2. Ten snižujeme po pěti setinách tak dlouho, až poloměr zakřivení vypočtené křivky odpovídá naměřeným bodům (viz Obrázek 13).

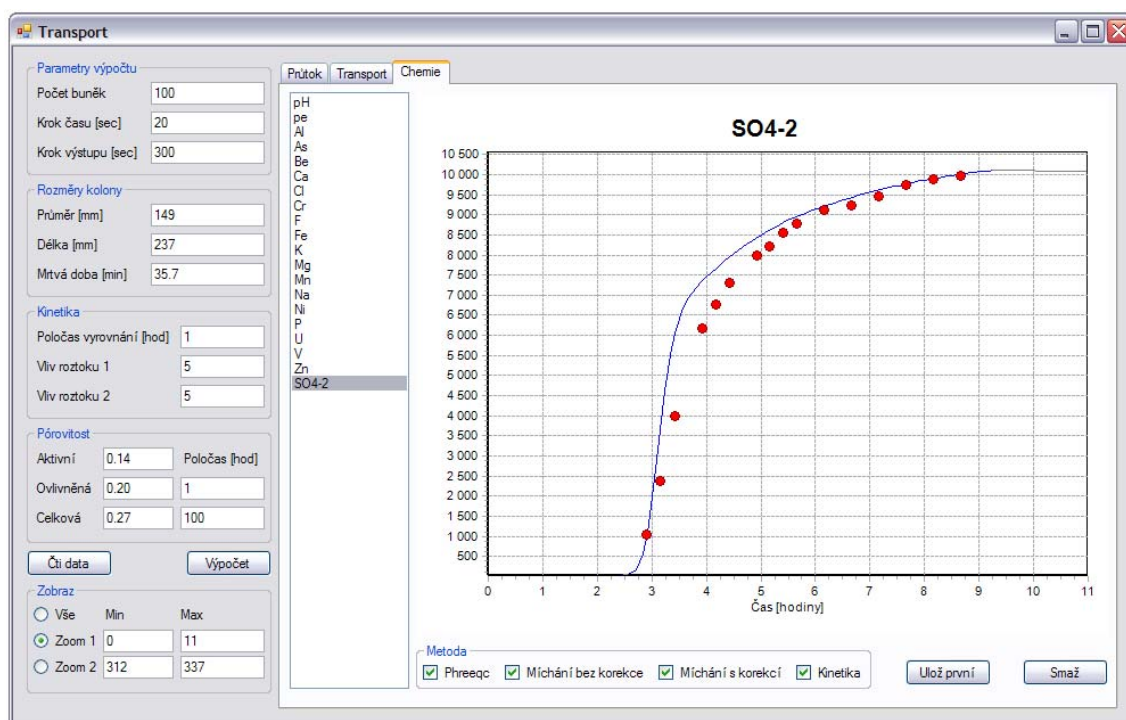
Na obrázku 13 vidíme, že změnou poloměru zakřivení se horní část vypočtené křivky posunula směrem nahoru a proto ji musíme zpět posunout dolů. K tomu využijeme změnu ovlivněné pórovitosti, kterou budeme zvyšovat po pěti tisícinách tak dlouho, až bude vypočtená křivka opět protínat poslední naměřený bod (viz Obrázek 14).

Nyní se přepneme do zobrazení Zoom2 a porovnáme vypočtenou a naměřenou křivku (viz Obrázek 15). Provedeme drobnou korekci tím, že lehce zvýšíme ovlivněnou pórovitost (viz Obrázek 16) aniž by to příliš ovlivnilo nastavení v Zoom1 (viz Obrázek 17).

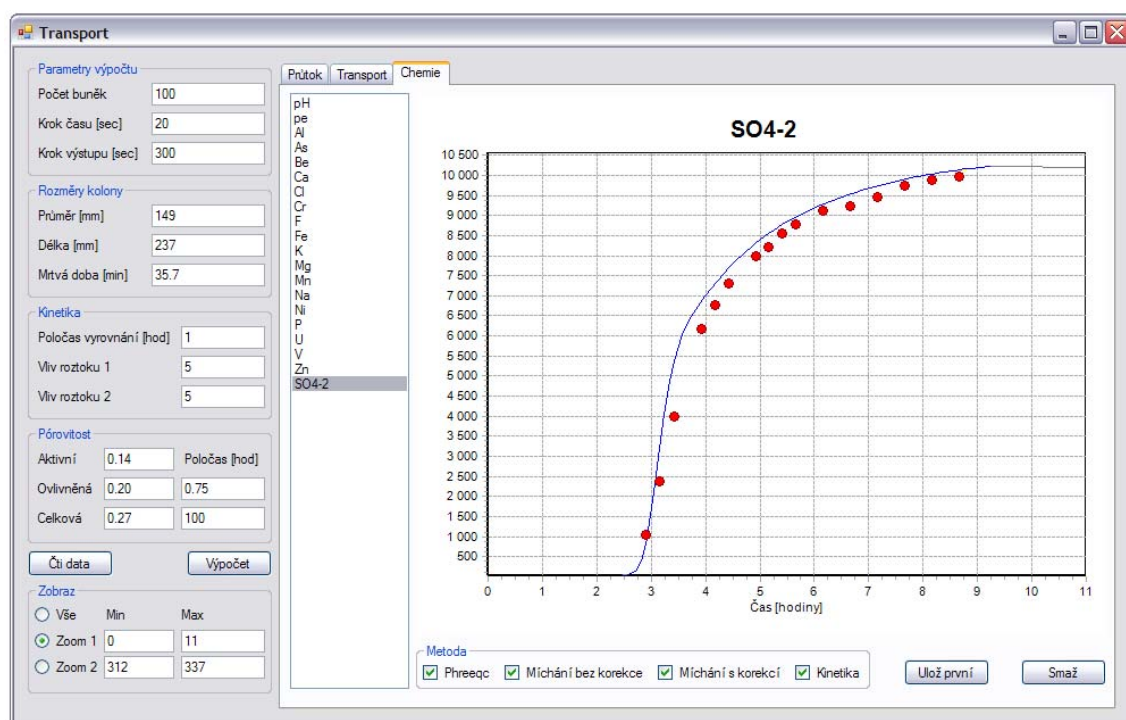
Obrázek 11 – Kalibrace – Začátek kalibrace pórovitosti



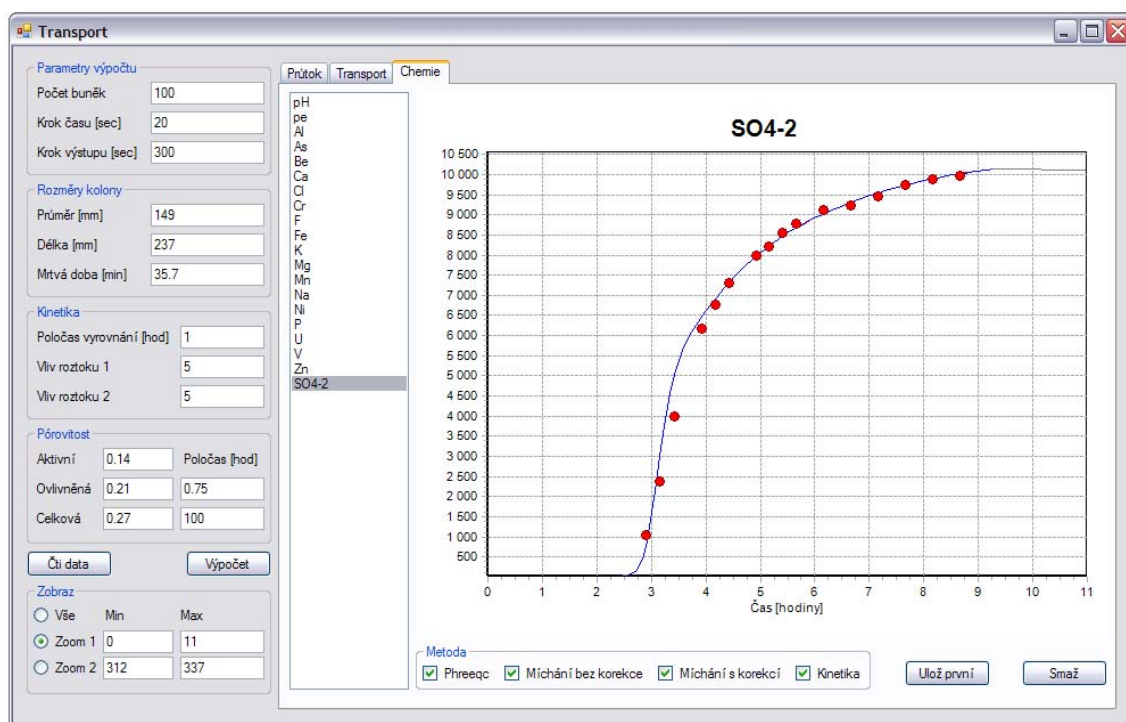
Obrázek 12 – Kalibrace – Nastavení aktivní pórovitosti



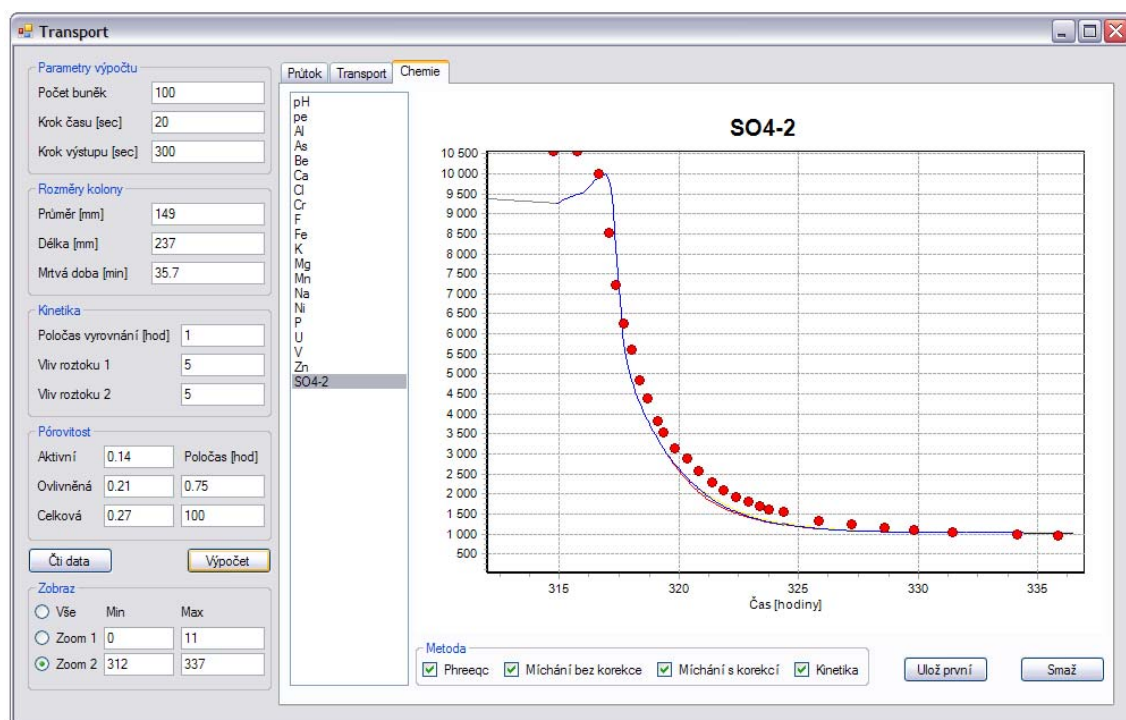
Obrázek 13 – Kalibrace – Nastavení poločasu výměny 2



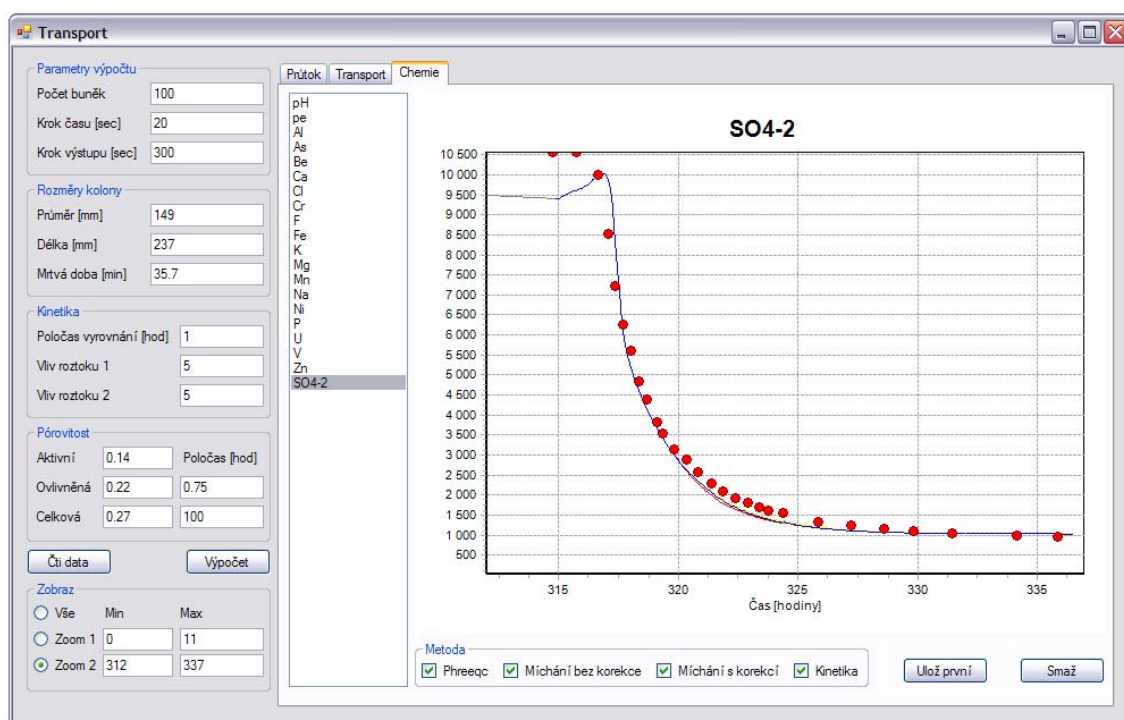
Obrázek 14 – Kalibrace – Nastavení ovlivněné pórovitosti



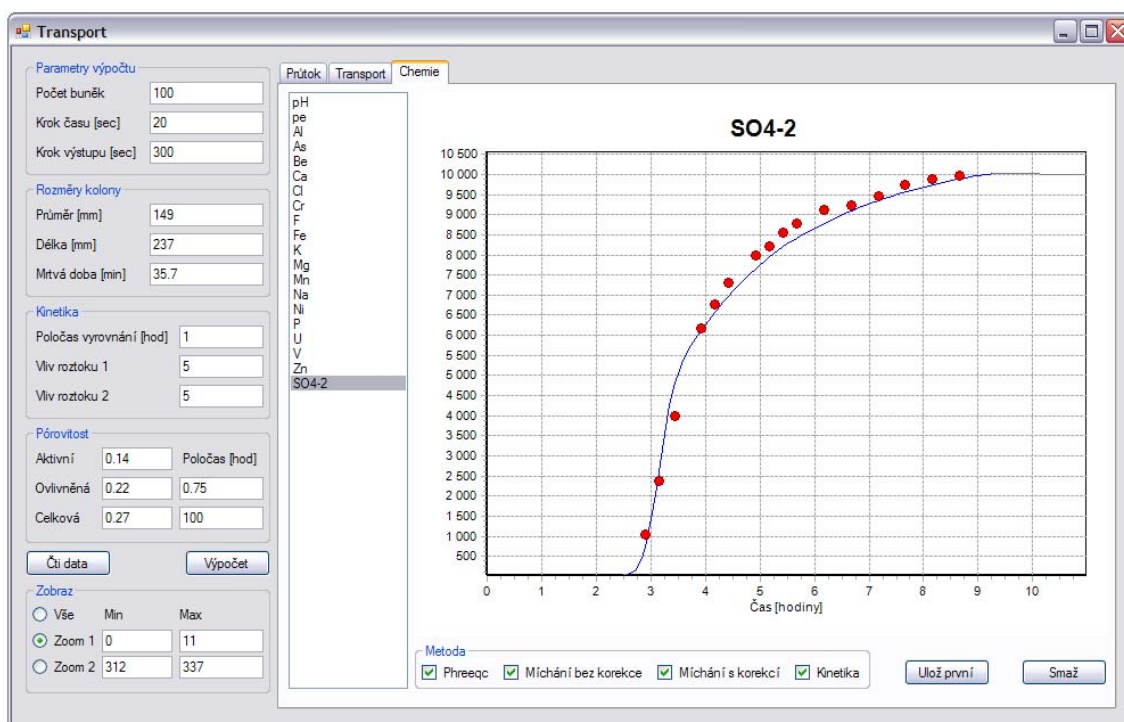
Obrázek 15 – Kalibrace – Zoom 2 po kalibraci v Zoom 1



Obrázek 16 – Kalibrace – Korekce v Zoom 2



Obrázek 17 – Kalibrace – Zoom 1 po korekci v Zoom 2



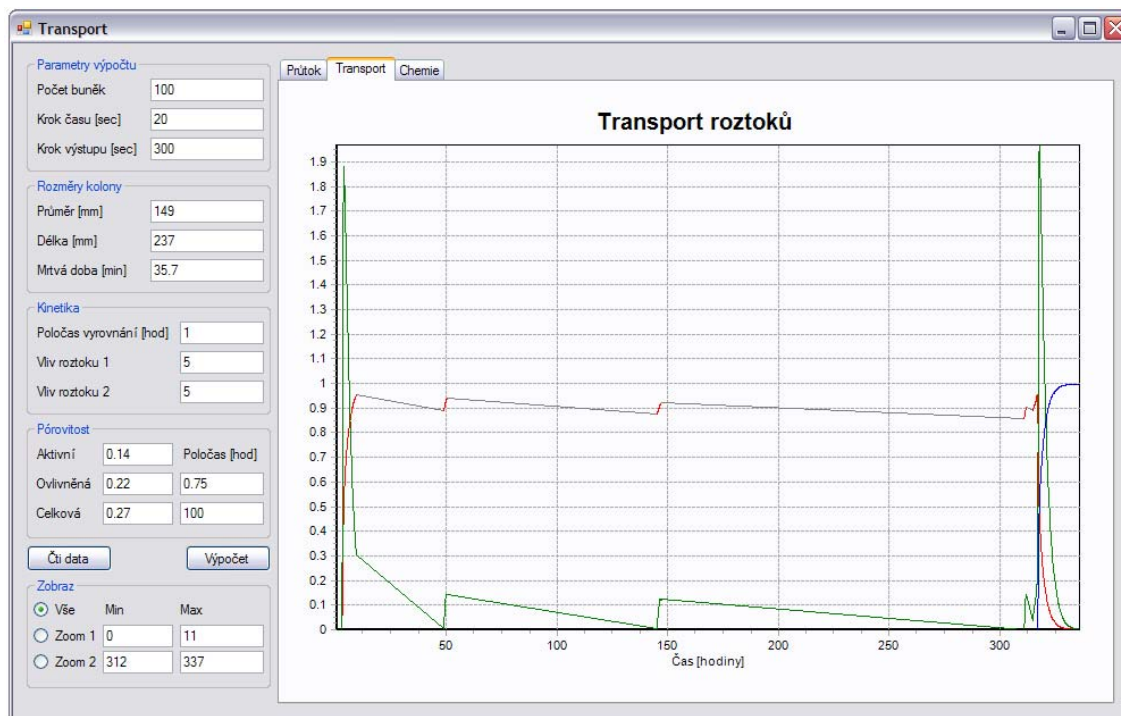
5.3.3 Nastavení kinetiky

Podle metodiky popsané v kapitole 5.2.3 musíme nejprve nastavit vliv roztoků 1 a 2. Zobrazíme si záložku Transport. Snažíme se nastavit hodnoty vlivů tak, aby zelená funkce stádia chemické reakce nabývala pouze hodnot od 0 do 1. Na začátku nabývá hodnot přibližně od 0 do 2 (viz Obrázek 18).

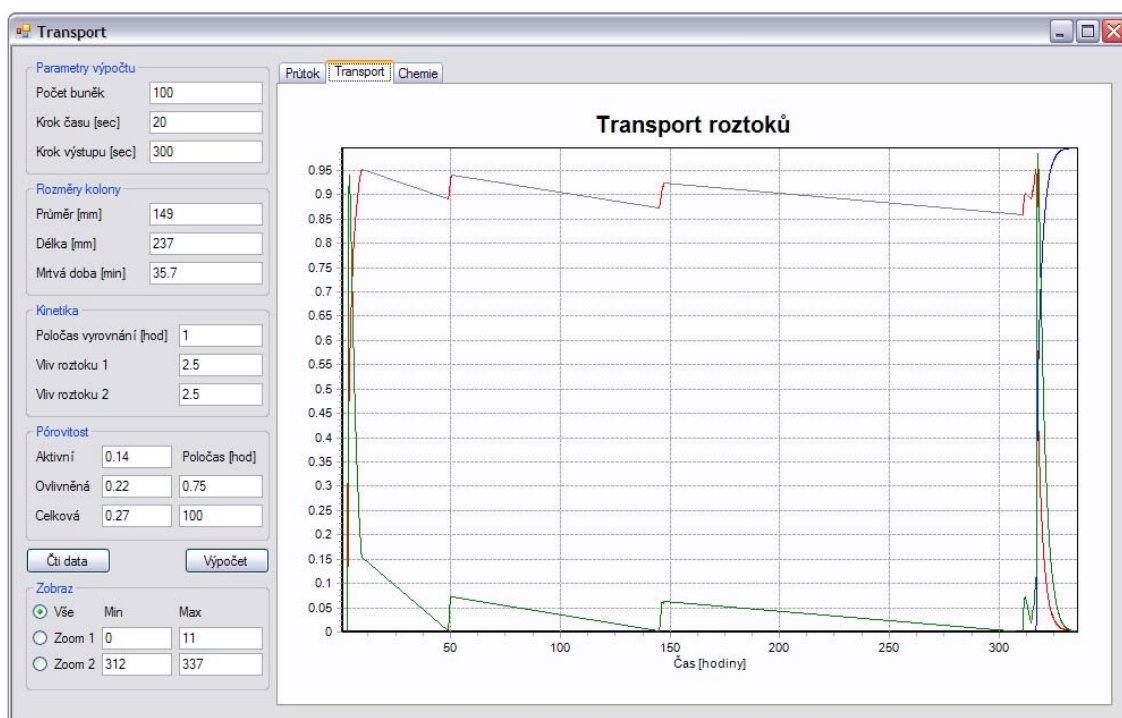
Můžeme postupně zmenšovat hodnoty vlivů nebo odhadnout výslednou hodnotu tak, že podělíme současnou hodnotu (5) maximem funkce stádia chemické reakce (2). V našem případě tedy vychází hodnota vlivů na 2,5. Pokud tuto hodnotu dosadíme, nabývá funkce hodnot v požadovaném intervalu od 0 do 1 (viz Obrázek 19).

Dále budeme nastavovat poločas kinetického vyrovnání. Zobrazíme si záložku Chemie, nastavíme složku Fe a přepneme do zobrazení Zoom 2 (viz Obrázek 20). Je vidět, že naměřené hodnoty se více blíží křivce Míchání bez korekce (zelená) a proto je potřeba zvýšit poločas kinetického vyrovnání. Ten zvyšujeme po desetínách a snažíme se přiblížit křivku Kinetika (modrá) naměřeným hodnotám (viz Obrázek 21).

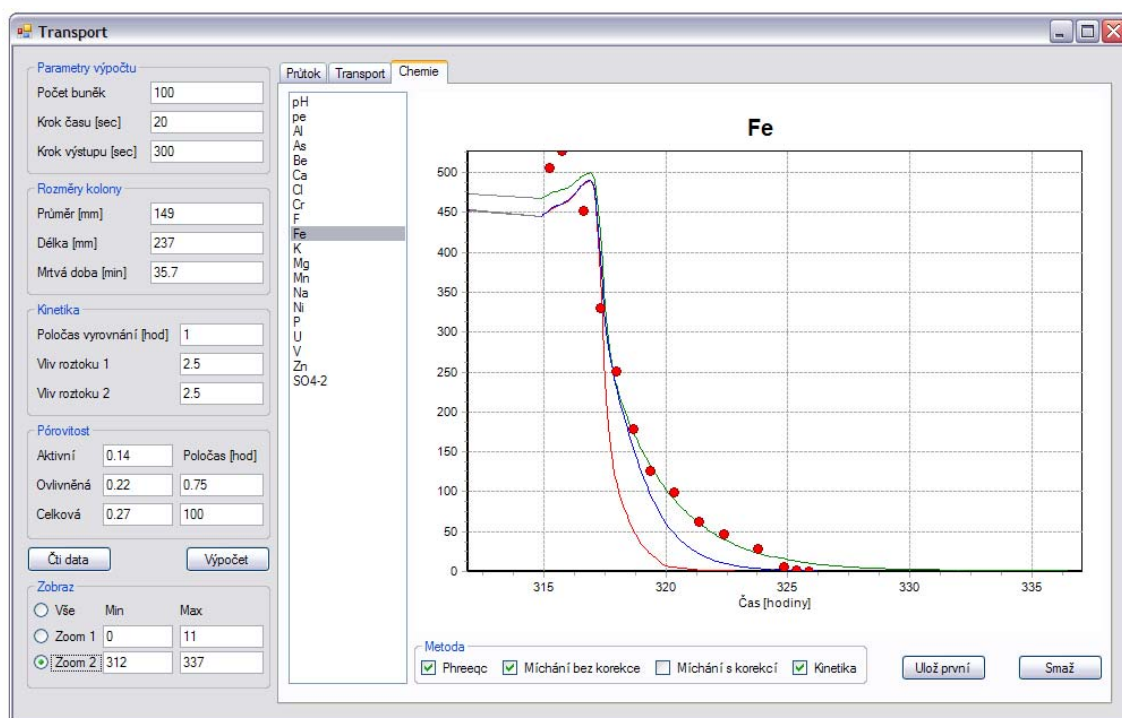
Obrázek 18 – Kalibrace – Začátek kalibrace kinetiky



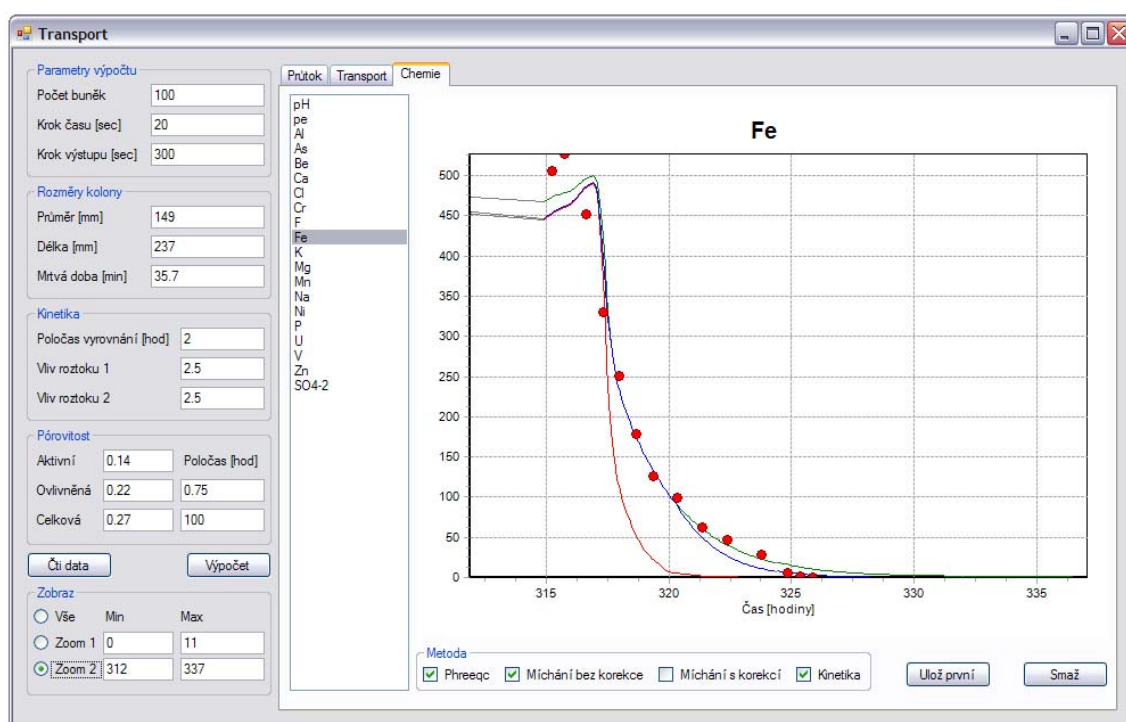
Obrázek 19 – Kalibrace – Nastavení vlivu roztoků 1 a 2



Obrázek 20 – Kalibrace – Chemie po nastavení vlivu roztoků 1 a 2



Obrázek 21 – Kalibrace – Nastavení poločasu kinetického vyrovnání



5.3.4 Výsledky kalibrace kolon

Pokud zopakujeme postup z kapitol 5.3.1 až 5.3.3 i s ostatními kolonami dojdeme k výsledkům, které jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 – Výsledky kalibrace kolon

	48171	48172	48174	48176
Mrtvá doba	35.7	75.9	77.9	74.1
Aktivní pórovitost	0.14	0.18	0.11	0.20
Ovlivněná pórovitost	0.22	0.265	0.20	0.27
Poločas výměny 2 [hod]	0.75	5.50	1.2	4.0
Poločas kinetického vyrovnání [hod]	2	1.6	3	0.5
Vliv roztoku 1	2.5	2.4	3.5	3.5
Vliv roztoku 2	2.5	2.4	3.5	3.5

Závěr

Prvním cílem, který se podařilo splnit, bylo pochopení a matematické popsání jednorozměrného modelu transportu látek v horninovém prostředí a chemických procesů mezi nimi, který je obsažen v programu Ing. Vladimíra Wasserbauera, CSc. Tyto poznatky byly následně použity v programu Transport, který je podrobněji popsán v této zprávě. Posledním a nejdůležitějším úkolem bylo vytvořit metodiku kalibrace programu Transport pro konkrétní pokusy na kolonách a tuto kalibraci zrealizovat.

Výsledkem této práce je zjištění, že pro provedené pokusy a pro pokusy jim podobné je možno použít tento způsob modelování, neboť po kalibraci odpovídaly namodelované hodnoty naměřeným. Je ovšem nutno ještě přezkoumat některé detaily tohoto postupu.

Jednou ze sporných věcí je porovnávání namodelovaných hodnot chemického složení s naměřenými. Zatímco v programu jsou počítány okamžité hodnoty chemického složení, při realizaci pokusu je odebírán po určitou dobu výstupní roztok a potom je teprve provedena chemická analýza. To způsobí, že chemická analýza neurčí okamžité hodnoty v době analýzy, ale průměrné hodnoty z doby odebírání roztoku. Další věcí, kterou je potřeba v této souvislosti zmínit, je možnost chemických reakcí mimo kolonu a to jak před vstupem do kolony, tak i po výstupu z ní ještě před chemickou analýzou.

Dalším problematickým bodem modelu je získávání tabulek míchání chemických roztoků pomocí programu Phreeqc. Tento program ne vždy dojde k výsledku a k žádané tabulce. Často je proto potřeba ustoupit od požadovaného počtu kroků (poměrů míchání roztoků) a tento počet snížit. Tento problém by mohl být odstraněn použitím jiného chemického software například již v úvodu zmiňovaného „The Geochemist’s Workbench“. Ten by zároveň mohl posloužit k ověření správnosti tabulek získaných pomocí programu Phreeqc.

Reference

- [1] Wasserbauer, V.: Testování nového transportně-reakčního modelu, zpráva VC ARTEC, TUL, Liberec, září 2006
- [2] Šembera, J: Dva příklady heuristických modelů pro modelování chemických reakcí v proudící tekutině. In: Sborník 5. matematický workshop. Část A. (J. Diblík et al. Eds.) Fakulta stavební VUT v Brně, str. 103-104.
- [3] Žabka, V.: Úprava a testování modelu transportu látek a chemických reakcí v podzemních vodách, ročníkový projekt KMO FM TUL, Liberec, 2006.
- [4] Gombos, L: Laboratorní testy imobilizace kontaminantů. Etapa II. Dynamické průtočné testy – injekce „slivu A“. DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž p/R, listopad 2006